

EINE METHODE ZUR BESTIMMUNG
DES KALORISCHEN DEFEKTS BEI DER
ABSORPTION WEICHER RÖNTGENSTRAHLEN
IN FLÜSSIGKEITEN

von
Karlheinz Friess
aus
Nürnberg

1980

1981 # 38



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546209_0050

EINE METHODE ZUR BESTIMMUNG DES KALORISCHEN DEFEKTS BEI DER ABSORPTION WEICHER RÖNTGENSTRAHLEN IN FLÜSSIGKEITEN

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades



vorgelegt

von

Karlheinz Friess

aus

Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 20. November 1980

Vorsitzender der Promotionskommission: Professor Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter: Professor Dr. Dr. H. Pauly

Zweitberichterstatter: Professor Dr. W. Kreische

Drittberichterstatter: Professor Dr. E. Finckh

1. Einleitung	1
2. Methodik	4
2.1 Theorie der Messung	4
2.1.1 Der kalorische Defekt	4
2.1.2 Auswahl des kalorimetrischen Meßverfahrens	4
2.1.3 Bestimmung des kalorischen Defekts	11
2.2 Meßanordnung	24
2.2.1 Kalorimeter	24
2.2.2 Einsätze	27
2.2.3 Röhre und Blende	31
2.2.4 Elektronik	33
2.3 Verwendete Absorbermaterialien	36
2.4 Auswertung	40
2.4.1 Stationärer Fall	40
2.4.2 Nichtstationärer Fall	42
2.5 Fehlerbetrachtung	43
2.5.1 Fehlerfortpflanzung	43
2.5.2 Fehlerabschätzung aus den Meßgerätedaten	46
2.5.3 Systematischer Fehler	47
3. Meßergebnisse	49
3.1 Quecksilber	50
3.2 Fricke-Lösung	51
3.3 Oxalsäure	51
3.4 Biologische Substanzen	52
4. Diskussion	53
4.1 Fricke-Lösung	55
4.2 Oxalsäure	58
4.3 Biologische Substanzen	61

5. Zusammenfassung	62
6. Anhang	65
6.1 Optimierung der Probengeometrie	65
6.2 Auswahl der Probenabdeckung	68
6.3 Wärmeübergang zwischen Probe und Mantel	69
6.4 Berücksichtigung des Flanschrings	70
6.5 Eingefangener Bruchteil der rückgestreuten Energie bei breitem Bündel	72
6.6 Modellrechnung zur Klärung des Einflusses der Manteltemperaturdrift beim stationären und beim nichtstationären Kalorimeter	75
6.6.1 Anwendung auf das stationär betriebene Kalorimeter	77
6.6.2 Anwendung auf das nichtstationär betriebene Kalorimeter	79
6.6.3 Beschreibung der Meßkurve mit dem stationären Modell	84
6.7 Programme zur Auswertung	85

1. Einleitung

Bei der Absorption energiereicher Strahlung wird die absorbierte Energie zu einem Teil für irreversible Veränderungen der Materie verbraucht; der Rest wird über komplexe Degradationsprozesse in Wärmeenergie umgewandelt. Die Differenz von absorbiert^{*}er Energie und entstandener Wärme wird, bezogen auf die absorbierte Energie, kalorischer Defekt genannt.

Ziel der Strahlungskalorimetrie ist es, über die bei einem Absorptionsprozeß erzeugte Wärme die Energieflußdichte der Strahlung oder die Energiedosis in dem absorbierenden Material zu bestimmen.

Um die bei der Absorption von Gammastrahlung entstehende Wärme messen zu können, wurde bereits 1903 von P. CURIE und A. LABORDE (7) ein Kalorimeter gebaut. Bei dieser Konstruktion befand sich - ebenso wie bei dem kurz darauf entstandenen Zwillings- oder Differentialkalorimeter von RUTHERFORD und BARNES (35) - die radioaktive Quelle im Inneren. 1927 führe RUMP (34) kalorimetrische Energieflußmessungen von Röntgenstrahlen durch. In der Zwischenzeit vervollkommnete man diese Technik wesentlich (2,16). Für den Routinebetrieb sind jedoch Apparatur und Methodik zu aufwendig und die Empfindlichkeit ist häufig zu gering, selbst für die im medizinischen Bereich üblichen Dosisleistungen von einigen Gy/min; hier wurde die Kalorimetrie von ionometrischen und festkörperphysikalischen Methoden verdrängt. Durch technische Weiterentwicklung erreichte man bei Weichstrahlröhren mehr als 10^4 Gy/min in der Nähe des Röhrenfensters. Bei so hohen Dosisleistungen wird die Ionometrie zu ungenau. Es wuchs die Nachfrage nach kalorimetrischen Methoden, die geeignet sind, diese Röhren präziser auszdosieren.

* wird synonym verwendet zu "auf das Material übertragene Energie" nach (11)

PAULY (32,33) untersuchte mathematisch die Temperaturverteilungs- und Wärmeflußprobleme in einem Kalorimeter. Er entwickelte darauf aufbauend verschiedene Konstruktionen zur kalorimetrischen Energieflußdichtemessung von niederenergetischen Photonen.

Für die nachfolgenden Kalorimeterkonstruktionen war es zur Steigerung der Meßgenauigkeit gegenüber den früheren Apparaturen entscheidend, ob Energieflußdichte oder Energiedosis gemessen werden sollte. Bei der Energieflußdichtemessung können die Absorbermaterialien frei gewählt werden; günstigerweise benutzt man Metalle, bei denen zu erwarten ist, daß im Bereich weicher Röntgenstrahlen der kalorische Defekt gleich Null ist (24). Es muß lediglich der vom Absorber zurückgestreute Anteil der Strahlungsenergie berücksichtigt werden. SCHMIDT (42) konnte dadurch mit seiner Apparatur einen Meßfehler kleiner als 0.5% erreichen.

Die kalorimetrische Bestimmung der Energiedosis sollte jedoch in einem bestimmten Material erfolgen, dessen kalorischer Defekt im allgemeinen von Null verschieden sein dürfte. Für genaue kalorimetrische Energiedosisbestimmungen ist also die Kenntnis der Größe des kalorischen Defektes erforderlich. SÄBEL (36-41) konstruierte ein Kalorimeter zur Messung des kalorischen Defektes in verschiedenen organischen Feststoffen mit zum Teil gewebeäquivalenten Absorptionseigenschaften für niederenergetische Photonenstrahlen. Es lag nahe, nach einer Methode zu suchen, um den kalorischen Defekt auch an biologischen Präparaten, wie Gewebe und Zellen, messen zu können. Hierzu sind wegen des meist hohen Wasseranteils solcher Proben sowohl Fragestellungen der Strahlenchemie wässriger Lösungen als auch meßtechnische Probleme zu lösen. Um diese Aufgaben angehen zu können, mußte zunächst die Bestimmung des kalorischen Defekts an flüssigen Proben beherrscht werden.

In der vorliegenden Arbeit wird eine Methode zur Messung des kalorischen Defektes in flüssigen Substanzen vorgestellt; sie wurde durch zwei Messungen an Quecksilber und an Fricke-Lösung überprüft. Als praktische Anwendung dieser Methode wurde der kalorische Defekt von Oxalsäure als weiteres Beispiel für die Bestimmung in einer verdünnten wässrigen Lösung, von konzentrierten Erythrozyten und Leberzellen zur Demonstration der Einsatzmöglichkeit bei biologischen Präparaten gemessen.

2. Methodik

2.1 Theorie der Messung

2.1.1 Der kalorische Defekt

Der kalorische Defekt ist eine relative Größe. Wird bei einem Absorptionsprozeß die Energie E_P in einer Probe absorbiert, und ist E_P^{Th} die zu ihrer Erwärmung beitragende thermische Energie, dann ist der kalorische Defekt das Verhältnis der Differenz von absorbierter und thermischer Energie zur absorbierten Energie.

$$\text{Das heißt} \quad k_{KD} = \frac{E_P - E_P^{Th}}{E_P} \quad . \quad 2.1$$

Die Bestimmung des kalorischen Defektes erfolgt zweckmäßigerweise nicht über die Absolutmessung von Energien, sondern durch Relativmessungen zu Referenzproben, bei denen die ablaufenden strahleninduzierten Reaktionen bekannt sind.

2.1.2 Auswahl des kalorimetrischen Meßverfahrens

Zur Bestimmung von Wärmeenergie werden im allgemeinen kalorimetrische Meßmethoden verwendet. Es bieten sich zwei verschiedene Grundtypen von Kalorimetern zur Bestimmung der beim Absorptionsprozeß entstandenen thermischen Energie an: das adiabatische und das isotherme Kalorimeter (s. Abb. 2.1). Das adiabatische Kalorimeter verlangt in seiner praktischen Ausführung eine Nachführung der Manteltemperatur T_M entsprechend dem Ver-

lauf der Probentemperatur T_P ; wird die Manteltemperatur konstant gehalten, liegt das semiadiabatische als Übergangsversion zum isothermen Kalorimeter vor.

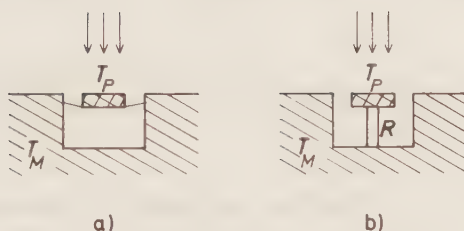


Abb. 2.1: Grundtypen von Strahlungskalorimetern nach (33)

- a) adiabatisches und semiadiabatisches Kalorimeter
- b) isothermes Kalorimeter

Strahlung (durch Pfeile angedeutet) wird in der Probe (Temperatur T_P) absorbiert. Die Probe (Kern) ist umgeben vom Kalorimetermantel (Temperatur T_M). Die mechanische Befestigung der Probe stellt einen Wärmewiderstand zwischen Probe und Mantel dar.

Aufgrund der Energiebilanz läßt sich für alle drei Kalorimetertypen eine vereinfachte Differentialgleichung aufstellen. Die beim Absorptionsprozeß von der Probe pro Zeiteinheit aufgenommene Wärme sei $\dot{Q}$. Das Newton'sche

Abkühlungsgesetz beschreibt den Wärmefluß $\dot{\phi}$ zwischen zwei Wärmereservoirien der Temperaturdifferenz ΔT , die durch einen Wärmewiderstand R , dessen Wärmekapazität zu vernachlässigen ist, miteinander verbunden sind:

$$\dot{\phi} = \frac{1}{R} \Delta T. \quad 2.2$$

Ändert sich die Probentemperatur von $T_P (1)$ auf $T_P (2)$, dann ändert sich die innere Energie U der Probe um

$$\Delta U = C (T_P (2) - T_P (1)). \quad 2.3$$

C ist hier die Wärmekapazität der Probe bei konstantem Volumen. Unter Vernachlässigung des Terms für die Volumenänderung erhält man dann als Energiebilanz mit $\Delta T = T_P - T_M$ und den Gl. (2.2) und (2.3)

$$C \frac{dT_P}{dt} = \dot{Q} - \frac{1}{R} (T_P - T_M). \quad 2.4$$

(Eine weitere Auswertung dieser Differentialgleichung erfolgt in Anhang 6.6).

Zum Wesen der adiabatischen Kalorimetertypen gehört es nun, daß von der Probe bzw. dem Kern zum Mantel keine Energie fließt, das heißt $\dot{\phi} = 0$. Die der Probe bei der Absorption zugeführte Wärme läßt sich dann nach Gl. (2.4) aus

$$\dot{Q} = C \cdot \Delta T_P, \quad 2.5$$

der Änderung der Proben-temperatur und der Wärmekapazität der Probe bestimmen. Um zu erreichen, daß ϕ vernachlässigbar klein wird, versucht man zunächst R immer größer zu machen; doch das hat seine Grenzen an der mechanischen Festigkeit der Probenaufhängung; hier ist ein Wärmeübergang nicht zu vermeiden. Beim adiabatischen Kalorimeter erreicht man durch eine elektronische Nachführung der Manteltemperatur entsprechend dem Verlauf der Proben-temperatur, daß $T_P = T_M$. Beim semiadiabatischen Kalorimeter begnügt man sich mit einem möglichst großen Wärmewiderstand und korrigiert das Ergebnis für diesen Wärmeübergang.

Beim isothermen Kalorimeter wird die Manteltemperatur konstant gehalten; man wählt einen definierten kleinen Wärmewiderstand zwischen Probe und Mantel. Auf die Probe übertragene Energie führt zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Kerntemperatur; die Wärme fließt über den Wärmewiderstand zum Mantel ab. Wartet man hinreichend lange nach einer Änderung der zugeführten thermischen Leistung $\dot{Q}$, erhält man stationäre Zustände. Im stationären Zustand, das heißt für $dT_P/dt = 0$, ist pro Zeiteinheit die aufgenommene Wärme gleich der über den Wärmewiderstand abfließenden (nach Gl. (2.4)):

$$\dot{Q} = \frac{1}{R} (T_P - T_M). \quad 2.6$$

Ist die Leistung $\dot{Q}$ nur kurzzeitig verschieden von Null, so wird der stationäre Zustand nicht erreicht. In diesem Fall gilt für $\dot{Q}$ nicht diese einfache Beziehung (Gl. (2.6)).

Wenn $\int_0^\infty \frac{dT_P}{dt} dt = 0$, das heißt $T_P(0) = T_P(\infty)$ ist, gilt

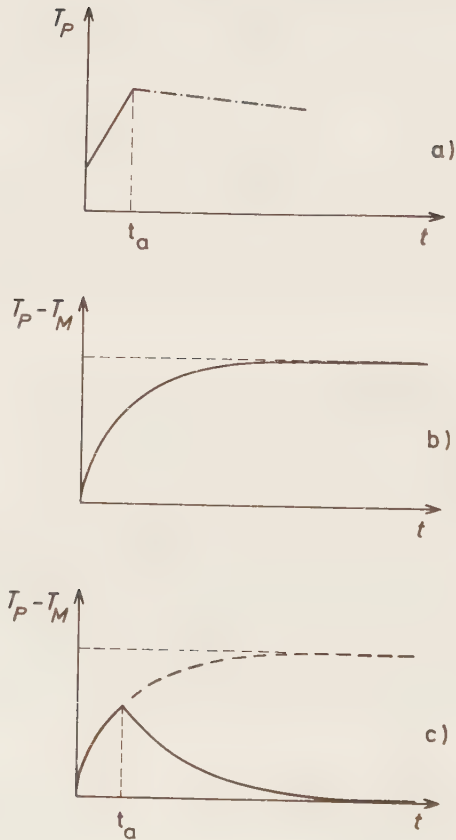


Abb. 2.2: Typische Temperaturverläufe

- a) semiadiabatisches Kalorimeter
- b) isothermes Kalorimeter bis zum Erreichen des stationären Zustandes
- c) isothermes Kalorimeter im nichtstationären Betrieb

Zum Zeitpunkt $t = 0$ wird die Röhre eingeschaltet, bei $t = t_a$ wird sie wieder ausgeschaltet.

$$Q = \frac{1}{R} \int_0^{\infty} (T_P - T_M) dt, \quad 2.7$$

wobei $t = 0$ der Einschaltzeitpunkt für die Strahlungsleistung sein soll.

Der kalorische Defekt ist eine Größe, die auf die absorbierte Energie bezogen wird. Die absorbierte Energie läßt sich aber aus der Erwärmung der zu untersuchenden Probe direkt nicht bestimmen, denn hier fehlt ja eben der kalorische Defekt als Differenz zwischen absorbierter und thermischer Energie. Eine Relativmessung zu einer Probe von bekanntem kalorischen Defekt mit gleicher Energieflußdichte birgt immer noch die unbekannten verschiedenen Anteile von durchgelassener und gestreuter Strahlungsenergie in sich.

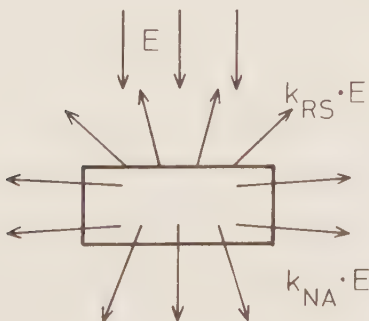


Abb. 2.3: Zur Erklärung der verschiedenen Energieanteile

Die Kalorimeter von PAULY (32) und von SCHMIDT (42) wurden konstruiert, um Energieflußdichten zu messen. Will man aus der absorbierten Energie auf die Energieflußdichte zurückrechnen, ist der rückgestreute Energieflußdichteanteil zu bestimmen. SÄBEL (37) verwendete unter anderem nicht vollständig absorbierende Proben und ermittelte für sie den kalorischen Defekt; aus diesem Grunde mußte er zusätzlich zum rückgestreuten den durchgelassenen und seitlich gestreuten Anteil der eingestrahelten Energie kennen. Er konstruierte ein Zwillingskalorimeter (s. Abb. 2.4) mit verschiedenen Absorberanordnungen zur Bestimmung sämtlicher Energieanteile.

Soll der kalorische Defekt an verschiedenen Substanzen gemessen werden, müssen zum einen die Proben leicht auswechselbar sein; sollen Relativmessungen mit verschiedenen Absorbertypen zur Bestimmung sämtlicher notwendiger Anteile der Strahlungsenergie durchgeführt werden, ist zum anderen eine Zwillingskonstruktion unumgänglich.

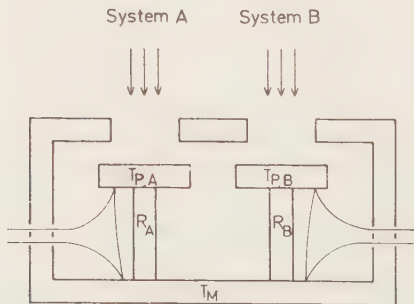


Abb. 2.4: Prinzip eines Zwillingskalorimeters

$T_{P,A}$, $T_{P,B}$ Probentemperaturen, T_M Manteltemperatur
 R_A , R_B Wärmewiderstände

Die konstruktiven Anforderungen an ein Zwillingskalorimeter machen einen adiabatischen Betrieb wegen der schwierigen Manteltemperaturnachführung unmöglich; eine semiadiabatische Konstruktion erschwert das Auswechseln der Proben. Es bietet sich also nur der isotherme Typ an.

2.1.3 Die Bestimmung des kalorischen Defekts

Die in der Definition des kalorischen Defekts vorkommende thermische Energie E_p^{Th} läßt sich direkt bestimmen. Erheblich mehr Aufwand ist erforderlich, um die in der Probe absorbierte Energie E_p zu messen. Soll der kalorische Defekt nur durch eigene Messungen ermittelt werden, sind mehrere Schritte dazu nötig. Es sind in Relativmessungen zunächst eine Größe proportional zum Energiefluß mit einem anderen Absorber einschließlich dessen rückgestreutem Energieanteil sowie der nichtabsorbierte und der rückgestreute Energieanteil der eigentlichen Probe zu bestimmen. Im folgenden soll nun eine schematische Darstellung der einzelnen Messungen gebracht werden. Sie führt zu den Bestimmungsgleichungen für den kalorischen Defekt. In 2.6 folgt die Fehlerbetrachtung für diese Meßmethode. Die technische Ausführung des Kalorimeters wie auch der einzelnen Absorber bringt 2.3.1.

Flüssigkeiten sind zwangsläufig in einem Gefäß zu bestrahlen. Will man für sie den nicht absorbierten Energieanteil experimentell bestimmen, stößt man auf die Schwierigkeit, die in der Probe und im Gefäß absorbierte Energie zu trennen. Aus diesem Grund soll zunächst nur der kalorische Defekt der Kombination Probe + Gefäß bestimmt und anschließend aus einer Schwächungsmessung der in der Probe nicht absorbierte Energieanteil gewonnen werden. Es sei E_a die in der ganzen Probenkonstruktion absorbierte Energie; sie setzt sich aus der in der Probe und im Gefäß absor-

bierten Energie zusammen.

$$E_a = E_P + E_G \quad . \quad 2.8$$

Dann ist

$$k_{KD} = \frac{E_P - E_P^{Th}}{E_P} = \frac{E_P + E_G - E_P^{Th} - E_G^{Th}}{E_P} = \frac{E_a - E_a^{Th}}{E_a} \cdot \frac{E_a}{E_P} \quad . \quad 2.9$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß bei dem Gefäß und der Halterung, da es sich um Metall handelt, der kalorische Defekt Null ist, d.h. $E_G = E_G^{Th}$. Im Metallgitter können prinzipiell Versetzungen erzeugt werden, doch ist das bei den hier verwendeten weichen Strahlen (Röhrenspannung 50 kV) nicht möglich (22).

Um nun zunächst den kalorischen Defekt der Kombination Probe + Gefäß

$$k'_{KD} = \frac{E_a - E_a^{Th}}{E_a} \quad 2.10$$

zu bestimmen, werden die ersten vier Messungen mit verschiedenen Absorbern in einem Zwillingskalorimeter durchgeführt. Die Temperaturdifferenz zwischen jedem Absorber und dem Kalorimetermantel wird mit Thermoelementen gemessen. Der eine Absorber (System A) des Zwillingskalorimeters wird nicht verändert; er besteht aus Blei. Er dient gleichsam als Monitor, um Schwankungen in der Dosisleistung der verwendeten Röhre auszugleichen. Auch hier

wird vorausgesetzt, daß für die verwendeten Bleiabsorber der kalorische Defekt gleich Null ist. In System B werden unterschiedliche Einsätze verwendet, unter anderen auch die Probeneinsätze, an denen der kalorische Defekt gemessen werden soll. Die fünfte Messung findet mit etwas veränderter Geometrie statt. Aus ihr wird das Verhältnis E_a/E_p gewonnen, um gemäß Gl. (2.9) und Gl. (2.10) k_{KD} aus k'_{KD} zu erhalten.

Die folgenden Gleichungen sind für das stationär betriebene Flußkalorimeter angegeben. Es werden die folgenden Symbole verwendet:

E	eingestrahlte Energie,
$k_{RS,R}^E, k_{RS,P}^E$	rückgestreute Energieanteile des als Referenz verwendeten Bleiabsorbers bzw. des Probenabsorbers,
ΔT	Temperaturdifferenz von Absorbortemperatur im stationären Gleichgewicht und Manteltemperatur,
R, R', R''	Wärmewiderstände zwischen Probe und Mantel,
A, B	Indizes für Absorber A (Monitor) und B
$I...V$	Indizes für Messung I bis V,
w	bei einem aufgesetzten Zylinder aufgefanger rückgestreuter Anteil unter der Voraussetzung, daß die Streustrahlung isotrop ist (37):

$$w = \left(1 + \frac{r_o^2}{h^2}\right)^{-1/2}, \quad 2.11$$

wenn r_o der Innendurchmesser des aufgesetzten Zylinders und h seine Höhe sind.

Messung I:

Bei Messung I sind beide Absorber aus Blei. Es wird die gesamte absorbierte Energie in Wärme umgewandelt. Um aus der eingestrahlten Energie den Wert für die absorbierte Energie zu erhalten, muß der rückgestreute Bruchteil abgezogen werden; er ist für A und B gleich angenommen.

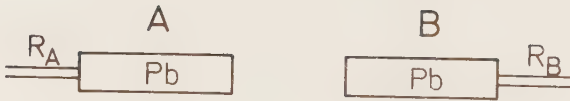


Abb. 2.5: Schema der Absorberanordnung zu Messung I

Dann gilt:

$$\frac{1}{R_B} \Delta T_B^I = (1 - k_{RS,R}) \dot{E}_B^I \quad 2.12$$

$$\frac{1}{R_A} \Delta T_A^I = (1 - k_{RS,R}) \dot{E}_A^I . \quad 2.13$$

Da nur der Quotient von ΔT_B^I und ΔT_A^I Verwendung findet, wird definiert:

$$M^I := \frac{\Delta T_B^I}{\Delta T_A^I} . \quad 2.14$$

Durch diese Größe erhält man die Assymetrie der Anordnung A und B; die Messung wird aber auch zur Bestimmung des Energieflusses in System B verwendet.

Die thermische Energie E_a^{Th} der Kombination Probe + Gefäß wird bestimmt in

Messung II:

In System B wird der Bleieinsatz von Messung I ausgetauscht gegen einen Flüssigkeitsbehälter. Die dünne Bleischeibe darunter absorbiert die von der Probe durchgelassene Strahlung fast vollständig. Zur Erwärmung von System B trägt hier nur der um den kalorischen Defekt verminderte Anteil der absorbierten Energie bei.

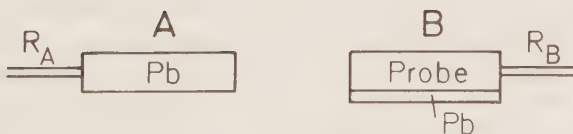


Abb. 2.6: Schema der Absorberanordnung zur Messung II

$$\frac{1}{R_B} \Delta T_B^{II} = (1 - k_{RS,P}) (1 - k'_{KD}) \dot{E}_B^{II}, \quad 2.15$$

$$\frac{1}{R_A} \Delta T_A^{II} = (1 - k_{RS,R}) \dot{E}_A^{II}; \quad 2.16$$

analog zu Gl. (2.14) wird definiert

$$M^{II} := \frac{\Delta T_B^{II}}{\Delta T_A^{II}}. \quad 2.17$$

Zur Bestimmung der rückgestreuten Strahlung wird ein Hohlzylinder auf die zu bestrahlende Probe aufgesetzt, der den Bruchteil w der rückgestreuten Energie einfängt:

Messung III:

Für System B kommt im Vergleich zu Messung II zusätzlich ein Term für den Bruchteil der eingefangenen rückgestrahlten Energie dazu.

$$\frac{1}{R_B} \Delta T_B^{III} = w k_{RS,P} \dot{E}_B^{III} + (1 - k_{RS,P}) (1 - k'_{KD}) \dot{E}_B^{III}, \quad 2.18$$

$$\frac{1}{R_A} \Delta T_A^{III} = (1 - k_{RS,R}) \dot{E}_A^{III}, \quad 2.19$$

$$M^{III}: = \frac{\Delta T_B^{III}}{\Delta T_A^{III}} \quad . \quad 2.20$$

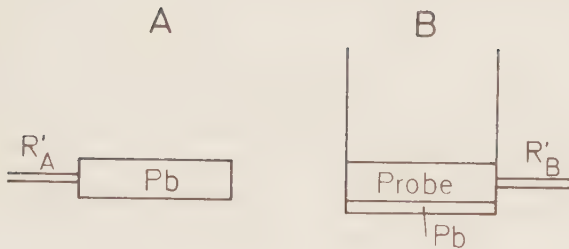


Abb. 2.7: Schema der Absorberanordnung zu Messung III

Die Flüssigkeitsproben sind mit einer Trespaphanfolie bedeckt. Sie haben bei normalem Luftdruck eine sehr geringe Wasserdampfdurchlässigkeit. Diese wird jedoch wesentlich größer, wenn außerhalb der Probe evakuiert wird (s. Anhang 6.2). Außerdem wölbt sich dann die Folie durch, und es entstehen Dampfblasen in der Flüssigkeit. Aus diesen Gründen muß bei normalem Luftdruck gemessen werden. Solange die Wärmeleitung durch die Luft auch dem Newton'schen Abkühlungsgesetz gehorcht, kann das gleiche Kalorimeterprinzip verwendet werden (s. Anhang 6.3). Der Wärmewiderstand zwischen Probe und Mantel bildet dann nur eine Parallelschaltung zum metallischen Wärmewiderstand. Der

Gesamtwärmewiderstand wurde bisher mit R_A bzw. R_B bezeichnet. Wird das Kalorimeter bei normalem Luftdruck betrieben, so gehen Änderungen in der Geometrie in die Wärmeleitung der Luft ein. Das ist der Fall, wenn ein Zylinder aufgesetzt wird. Deshalb wurde bei Messung III R'_A bzw. R'_B verwendet.

Messung IV: Analog Messung III wird Messung IV durchgeführt, um die Rückstreuung beim Bleiabsorber und damit zusammen mit Messung I eine zum Energiefluß proportionale Größe zu bestimmen.



Abb. 2.8: Schema der Absorberanordnung zu Messung IV

$$\frac{1}{R_B} \Delta T_B^{IV} = (1 - (1 - w) k_{RS,R}) \dot{E}_B^{IV} \quad 2.21$$

$$\frac{1}{R_A} \Delta T_A^{IV} = (1 - k_{RS,R}) \dot{E}_A^{IV} \quad 2.22$$

$$M^{IV} := \frac{\Delta T_B^{IV}}{\Delta T_A^{IV}} \quad 2.23$$

Messung V:

Messung V wird zur Bestimmung des Verhältnisses E_p/E_a verwendet.



Abb. 2.9: Schema der Absorberanordnung zu Messung V

In das System B wird der Bleiabsorber von Messung I eingesetzt. Ungefähr 2 mm über der Oberkante hängt ein Plexiglasbehälter mit 0.5 mm dicker Wandung. Die Messung wird in zwei Schritten ausgeführt: Eine Messung wird ohne Flüssigkeit durchgeführt, eine zweite mit 5 mm hohem Flüssigkeitsstand, dem gleichen wie in den Gefäßen bei Messung II bzw.

III.

k_s sei der Schwächungsfaktor, bewirkt durch das Plexiglas; dann gilt:

$$\frac{1}{R_B} \Delta T_B^{Va} = (1 - k_{RS,R}) k_s \cdot \dot{E}_B^{Va}, \quad 2.24$$

$$\frac{1}{R_A} \Delta T_A^{Va} = (1 - k_{RS,R}) \dot{E}_A^{Va}, \quad 2.25$$

$$\frac{1}{R_B} \Delta T_B^{Vb} = (1 - k_{RS,R}) k_s (\dot{E}_B^{Vb} (1 - k_{RS,P}) - \dot{E}_P), \quad 2.26$$

$$\frac{1}{R_A} \Delta T_A^{Vb} = (1 - k_{RS,R}) \dot{E}_A^{Vb}, \quad 2.27$$

$$\dot{E}_a = (1 - k_{RS,P}) \dot{E}_B, \quad 2.28$$

$$M^V := \frac{\Delta T_B^{Vb}}{\Delta T_A^{Vb}} \cdot \frac{\Delta T_B^{Va}}{\Delta T_A^{Va}}. \quad 2.29$$

Zu den Wärmewiderständen R_A'' bzw. R_B'' gilt das unter III gesagte analog Gl. (2.26) und (2.28) enthalten $\dot{E}_p$ bzw. $\dot{E}_a$, die absorbierte Energie pro Zeiteinheit in der Probe bzw. in der Kombination Probe + Gefäß. In diesen beiden Zeilen wurde der seitlich aus der Probe gestreute Anteil der Strahlungsenergie vernachlässigt. Zur Rechtfertigung dieses Schrittes sei auf eine Arbeit von KRAFT und BLAUTH (23) verwiesen. Danach beträgt im verwendeten Photonenenergiebereich der seitlich gestreute Anteil nur etwa ein Drittel der rückgestreuten Energie. Das Bündel der Pirmärstrahlung wurde im Verhältnis zum Probendurchmesser so schmal gewählt, daß ca. die Hälfte der seitlich gestreuten Strahlung noch absorbiert wird. Insgesamt ist der seitlich gestreute Anteil kleiner als 1% der eingestrahnten Energie und kann deshalb bei der Umrechnung $k_{KD}' \rightarrow k_{KD}$ vernachlässigt werden. Mit den Faktoren $(1 - k_{RS,R})$ wird bei dem Bleieinsatz der rückgestreute Anteil berücksichtigt; sie werden jedoch bei der Quotientenbildung eliminiert.

Bei dem gesamten Gleichungssystem wurde vorausgesetzt, daß

$$R_A/R_B = \text{const für Messung I und II}$$

$$R_A'/R_B' = \text{const für Messung III und IV}$$

$$R_A''/R_B'' = \text{const für Messung Va und Vb.}$$

Nachdem am Blendensystem während eines Meßzyklus keine Veränderungen vorgenommen wurden, soll ferner angenommen werden :

$$\frac{\dot{E}_B^I}{\dot{E}_A^I} = \frac{\dot{E}_B^{II}}{\dot{E}_A^{II}} = \frac{\dot{E}_B^{III}}{\dot{E}_A^{III}} = \frac{\dot{E}_B^{IV}}{\dot{E}_A^{IV}} = \frac{\dot{E}_B^{Va}}{\dot{E}_A^{Va}} = \frac{\dot{E}_B^{Vb}}{\dot{E}_A^{Vb}} = \text{const.} \quad 2.30$$

Also kann gelten:

$$\frac{R_B}{R_A} \cdot \frac{\dot{E}_B^I}{\dot{E}_A^I} = \alpha, \quad \frac{R_B'}{R_A'} \cdot \frac{\dot{E}_B^{III}}{\dot{E}_A^{III}} = \beta. \quad 2.31$$

Zu dem Gleichungssystem (2.9, 2.14, 2.17, 2.20, 2.23, 2.29) sind

$$k_{KD}', k_{KD}', k_{RS,R}', k_{RS,P}', E_a/E_p, \alpha, \beta$$

unbekannte Größen.

Damit das Gleichungssystem vollständig bestimmt ist, wird noch Information über eine Unbekannte benötigt. Dazu wurde die Rückstreuung von Blei unabhängig gemessen. Sie läßt sich zu 1,55% bei einem Bündeldurchmesser von 11 mm an der Absorberoberfläche bestimmen (19). Wie die Fehlerfortpflanzungsrechnung in Abschnitt 2.6 zeigt, ist die Bestimmung des kalorischen Defekts nicht sehr empfindlich auf diese Größe.

Das Gleichungssystem der Messungen I-IV genügt bereits, um k_{KD}' zu bestimmen. Es ergibt sich mit Gl. (2.10)

$$k_{KD}' = \frac{E_a - E_a^{Th}}{E_a} = \frac{f_R \cdot M^I - M^{II}}{f_R \cdot M^I}. \quad 2.32$$

Hierbei ist

$$f_R = \frac{1 - k_{RS,P}}{1 - k_{RS,R}} \quad 2.33$$

ein Korrekturfaktor zur Bestimmung von E_a , der berück-

sichtigt, daß der Bleiabsorber von Messung I eine andere Rückstreuung besitzt als die Flüssigkeitsprobe.

Zur bequemeren Handhabung werden als Hilfsgrößen eingeführt

$$M_a = \frac{M^I - M^{II}}{M^I} \quad \text{und} \quad M_b = \frac{M^{IV} - M^{III}}{M^{IV}} . \quad 2.34$$

Aus Gl. (2.14) bis (2.23) ergibt sich dann mit Gl. (2.33)

$$f_R = [(M_b - M_a)/w + k_{RS,R} (M_a - M_b(1-w) - w)/w + 1] (1 - k_{RS,R})^{-1} .$$

2.35

Zur Bestimmung des kalorischen Defekts der Probe nach Gl. (2.9)

$$k_{KD} = k'_{KD} \cdot \frac{\dot{E}_a}{\dot{E}_P}$$

erhält man aus Gl. (2.29)

$$M^V = 1 - k_{RS,P} - \frac{\dot{E}_P}{\dot{E}_B^{VB}}$$

und mit Gl. (2.28)

$$\frac{E_P}{E_a} = 1 - \frac{M^V}{1 - k_{RS,P}} . \quad 2.36$$

2.2 Meßanordnung

2.2.1 Kalorimeter

Das hier verwendete isotherme Kalorimeter besteht aus einem Mantel, der gegen die Umgebung thermisch abgeschirmt ist, und einem Einsatz. Dieser Einsatz ist wärmeleitend mit dem Mantel verbunden. Am Einsatz sind über die Wärmewiderstände aus Silberstahl der Monitorabsorber und der Probenhalter befestigt. Der Einsatz wird in Abschnitt 2.2.2 näher beschrieben.

Die Konstruktion des Kalorimetermantels und der Abschirmung geht zum Teil auf SÄBEL (36) zurück. Die Temperaturstabilisierung in der Kalorimetrie wird entweder durch kleine Wärmekapazitäten und Temperaturabweichungen vom Sollwert schnell ausregelnde elektronische Regelkreise oder durch eine geeignete Kombination von wärmeisolierenden Materialien mit Bauteilen hoher Wärmekapazität erreicht.

Zur Stabilisierung der Manteltemperatur wurde hier, wie in Abb. 2.10 dargestellt, der zweite Weg beschritten. Das eigentliche Kalorimetriegefäß ist aus massivem Kupfer gedreht. Es ist allseitig thermisch isoliert mit Styropor oder Schaumgummi. In seinen Boden ist ein Kupferstab eingeschraubt, der in ein mit Wasser gefülltes Dewargefäß D taucht; dadurch erhöht sich die Gesamtwärmekapazität des Mantels. Anschließend an den isolierenden Bereich folgt nach außen ein Aufbau mit sich abwechselnden Schichten aus Styropor und Messing. Dieser Aufbau ist außen durch ein Aluminiumgehäuse abgeschlossen; soweit zeigt es die Abb. 2.10. Diese gesamte Anordnung, einschließlich Dewargefäß, steckt in einem Kupferzylinder. Auf ihn ist eine Kupferschlange aufgelötet, durch die thermostatisiertes Wasser fließen kann. Als letzte Umhüllung dient ein innen mit Styropor ausgekleideter Holzkasten. Er steht zusammen mit der Röntgenröhre in einem mit Styropor ausgekleideten Raum.

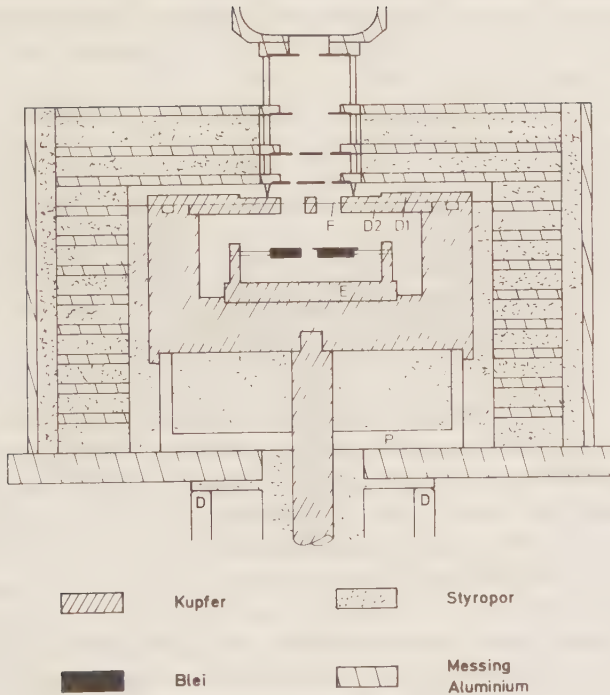


Abb. 2.10: Vereinfachte Schnittzeichnung von Kalorimeter und Abschirmung

Diese hier verwendete Bauweise ermöglicht eine starke Dämpfung der durch Schwankung der Umgebungstemperatur und durch in der Röhre erzeugte Wärmestrahlung hervorgerufenen Änderungen ("Driften") der Manteltemperatur. Um dieses Driften möglichst klein zu halten, wurde zeitweise versucht, die Kupferschlange mit thermostatisiertem Wasser zu durchspülen. Dadurch konnte die absolute Temperatur des Mantels besser konstant gehalten werden. Als Nachteil übertragen sich jedoch die Regelschwingungen des Wasserbades auf die Manteltemperatur, und dadurch erhält man ständig sich ändernde zweite Ableitungen der Manteltemperatur nach der Zeit. Wie jedoch die Rechnung im Anhang 6.6 zeigt, hat eine zeitlich konstante Temperaturdrift des Mantels keinen Einfluß auf das Meßergebnis, wohl aber eine Änderung der Drift. Aus diesem Grund wurde bei den meisten Messungen die Manteltemperatur nicht geregelt und dadurch stellte sich eine über Stunden konstante Drift der Manteltemperatur ein ($\text{ca. } 2 \cdot 10^{-3} \text{ K/h}$).

Der eigentliche massive Teil des Kalorimeters sitzt auf einem Hohlzylinder aus Plexiglas P, dessen Innenraum mit Styropor ausgefüllt ist. Der ins Dewargefäß D ragende Kupferstab besitzt ebenfalls eine Styropordurchführung durch eine massive 15 mm dicke Aluminiumgrundplatte. Auf ihr ruhen das Kalorimeter und der abschirmende Aufbau.

Von oben ragt durch die Abschirmung das an der Röhre hängende Blendensystem. Es besitzt unten Trovidurspitzen und ruht auf dem Deckel D1 des Kalorimetergefäßes. Der Deckel ist auf das massive Kalorimetergefäß aufgeschraubt. Die Abdichtung des Innenraumes erfolgt durch einen Gummidicht-ring zwischen Deckel und Gefäß und eine dazwischengelegte ca. 0.1 mm dicke Hostaphanfolie F. Sie ist nötig, da der Deckel zwei Bohrungen als Strahlenfenster hat. Außer dieser Folie verschließt die Bohrungen noch eine 10 μm dicke, mit Aluminium bedampfte Hostaphanfolie. Sie verhindert, daß die Wärmestrahlung vom heißen Röhren-

fenster die Absorber trifft. Weiter nach innen folgt ein weiterer Deckel D2. Seine Funktionen sind zum einen das Spannen der dickeren Folie, zum anderen, da er guten Kontakt zum übrigen Gefäß besitzt, das thermische Abschließen des Kalorimeters nach oben. Der Kalorimetermantel besitzt vier elektrisch isolierte Durchführungen zur Weiterleitung der Thermospannungen (nicht abgebildet).

2.2.2 Einsätze

Der Einsatz steht in festem thermischem Kontakt zum übrigen Kalorimeter. Er ist ebenfalls aus massivem Kupfer. Abb.2.11 zeigt diesen Einsatz. Der Absorber A ist nicht veränderlich; er besteht aus Blei, das von einem Messingzylinder gefaßt ist. Absorber B kann unterschiedliche Probeneinsätze aufnehmen. Er ist als Messinghohlzylinder mit einem 1 mm dicken Bleiboden ausgebildet. Die mechanische Befestigung dieser Absorber stellt gleichzeitig die Hauptwärmebrücke zwischen Probe und Mantel dar. Dieser als WW bezeichnete Wärmewiderstand ist ein Silberstahlstift mit 2 mm Durchmesser und einer Wärmeleitfähigkeit von 0.2 W/cmK. Die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Mantel wird durch eine Kette von 10 hintereinandergeschalteten Thermopaaren gemessen. Als Thermoelement wird die Kombination Konstantan/Chromnickel-Stahl verwendet. Die benützten Drähte haben einen Durchmesser von 100 μ m. Nach einer Eichung von SCHMIDT (42) ergibt sich für die differentielle Thermospannung eines Paares bei einer Temperatur von 25°C

$$\frac{d\psi}{dt} = (40,42 \pm 0,19) \frac{\mu V}{K} . \quad 2.37$$

Diese muß aber bei dem hier verwendeten Verfahren nicht bekannt sein, da nur Temperaturänderungen miteinander ins Verhältnis gesetzt werden.

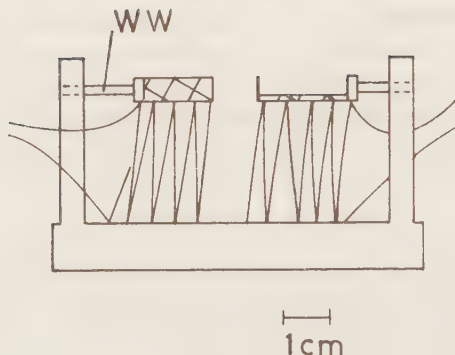


Abb. 2.11: Schnittzeichnung des Kalorimetereinsatzes

Bei allen Messungen wurde die Röntgenröhre unter einer Spannung von 50 kV und einem Strom von 55 mA betrieben. Die beiden Absorber wurden in der Mitte von jeweils einem der symmetrisch ausgeblendeten Röntgenstrahlenbündel getroffen. Absorber A wurde als Monitorsystem verwendet; Schwankungen in der Dosisleistung der Röhre konnten dadurch berücksichtigt werden und beeinflussten das Gesamtmeßergebnis nicht. Die in die Halterung von System B einzusetzenden Absorber wurden entsprechend der in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen Meßmethodik entwickelt (s. Abb. 2.12). Die Gefäße für Messung I und II sind geometrisch identisch aus Kupfer hergestellt; bei Messung II ist ein Flanschring zum Abdichten der 150 μm dicken Trespaphanfolie zusätzlich nötig. Er wird durch neun M1-Stahlschrauben

mit Gegenmuttern gehalten. Sie sind bei Verwendung von aggressiven Flüssigkeiten vergoldet. Bei Bestrahlung von Fricke-Lösung wurde beobachtet, daß der Goldbelag angegriffen wird. An so entstandenen belagfreien Stellen können Kupferionen in Lösung gehen. Durch sie wird die Fricke-Lösung verunreinigt, was das Meßergebnis verändert. Aus diesem Grund wurde nach einer Substanz gesucht, die weder von der Fricke-Lösung noch von den bei ihrer Radiolyse erzeugten Radikalen angegriffen wird. Hier bietet sich Polystyrol an. Es besitzt günstigerweise einen kalorischen Defekt nahe Null (37), würde also-wie auch das Kupfergefäß und die Halterung-keinen Beitrag zum gesamten kalorischen Defekt liefern, wenn man es als Probengefäß verwendete. Aus diesem Grund existiert eine zweite Version der Anordnung II. Bei ihr fehlt der Boden im Kupfertopf; dafür ist ein Einsatz aus Polystyrol so gefertigt, daß er die Probenflüssigkeit an keiner Stelle mit der vergoldeten Kupferwandung in Berührung kommen läßt. Die Höhe des Flüssigkeitsstandes ist bei beiden Typen gleich.

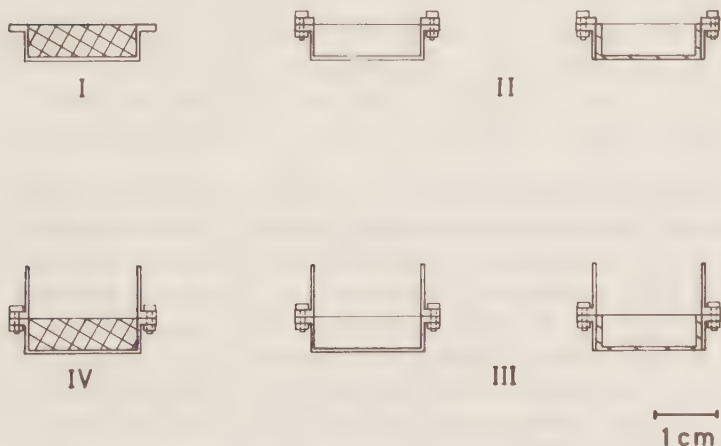


Abb. 2.12: Absorberkonstruktion für die Messungen I-IV, Einsatz von Gefäß I und IV ist aus Blei; die rechts dargestellten Absorber II und III sind mit Polystyrol ausgekleidet.

Messung III und IV verlangen Absorber, die einen aufgesetzten Zylinder besitzen, um einen Teil der rückgestreuten Strahlung zu absorbieren. Die Absorber IV und III verwenden das Unterteil von I und II. Es wird lediglich an Stelle des einfachen Flanschrings ein Flansch mit 8 mm hohem Zylinder angeschraubt. Bei der Wahl dieser Höhe war zum einen das Verhältnis von Gewinn an geometrisch erfaßter, rückgestreuter Strahlung und dem dadurch in Kauf genommenen Zuwachs an Wärmekapazität entscheidend, zum anderen sollte der Abstand der Zylinderoberkante zum Kalorimeterdeckel nicht zu klein werden. Er beträgt ca. 5 mm bei 8 mm Zylinderhöhe.

Das Aufsetzen des Zylinders beeinflußt den Wärmewiderstand zwischen Absorber und Mantel merklich. Bei normalem Luftdruck ist der durch den Wärmeübergang in der Luft verursachte Anteil am Gesamtwärmewiderstand - abhängig von den geometrischen Gegebenheiten - ca. 20% (s. Anhang 6.3). Deshalb können in Abschnitt 2.1.4 auch nur jeweils die Gleichungen von Messungen I und II bzw. III und IV miteinander kombiniert werden. Bei einer Zylinderhöhe von 8 mm werden ca. 69% (s. Gl. (2.11)) der rückgestreuten Strahlung absorbiert. Es konnte experimentell bestätigt werden (37), daß bei diesem Anteil des Raumwinkels die Forderung der Isotropie rückgestreuter Strahlung im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut erfüllt ist.

Um den in Anordnung II bzw. III von der Probenflüssigkeit durchgelassenen Strahlenanteil messen zu können (Messung V), wurde eine Variante der Meßanordnung I gewählt, die in Abb. 2.13 schematisch dargestellt ist. Über dem Absorber B hängt in 2 mm Abstand ein Kupfereinsatz, der eine Auskleidung einschließlich Boden aus Plexiglas besitzt. Dieser ist am inneren Kalorimeterdeckel befestigt. Die Durchführung der Messung erfolgte so, daß einmal ohne und einmal mit einem Flüssigkeitsstand von 5 mm gemessen wurde.

Zur Bestimmung des in der Flüssigkeit absorbierten Anteils wurde noch für die rückgestreute Strahlung korrigiert (s. Abschnitt 2.1.3).

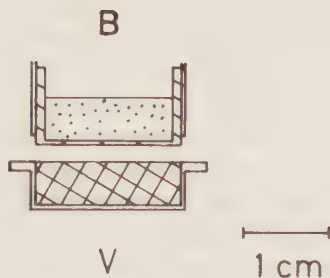


Abb. 2.13: Absorberkonstruktion für Messung V

2.2.3 Röhre und Blende

Die bei den beschriebenen Versuchen benutzte Strahlenquelle ist die Röntgenröhre AG/W 61 der Firma Siemens. Sie wurde mit einem Kristalloflex Hochspannungserzeuger betrieben. Die Hochspannung lässt sich in 10 kV-Schritten bis max. 60 kV einstellen. Der maximal einstellbare Anodenstrom ist 80 mA. Die Schwankungen von Hochspannung und Strom liegen innerhalb einer Grenze von $\pm 0.03\%$. Die AG/W 61 besitzt eine Wolfram-Anode; das 1 mm dicke Röhrenfenster besteht aus Beryllium. Ihre maximal zulässige elektrische Leistung ist 2,8 kW; sie ist wassergekühlt. Die für alle Versuche ver-

wendeten Betriebsdaten waren 50 kV Röhrenspannung und 55 mA Röhrenstrom.

Das Blendensystem mußte so konstruiert sein, daß es zwei schmale Bündel auf die beiden Absorber ausblendete (Durchmesser auf der Absorberoberfläche ca. 5 mm). Für ein Blendensystem, das an einem Kalorimeter verwendet wird, ist generell gute Absorption außerhalb des gewünschten Bündels, wenig Streustrahlungserzeugung an den Blendenrändern und Vermeiden von Wärmeabstrahlung von den durch die Absorption erwärmten Blendenkörpern auf die Absorber wichtig. Diese Forderungen wurden durch eine Konstruktion von verschiedenen Blendenebenen mit jeweils dünnem Blendenkörper erreicht. Hier wurde ein Blendensystem mit vier Blenden aus Hartblei (2% Antimon) verwendet. Die Bleiblenen werden von Messingrahmen gefaßt. Durch sie konnte die erzeugte Wärme gut abgeleitet werden, denn sie stehen mit den Messingplatten der oberen Kalorimeterabdeckung in Berührung. Der Abstand dieser Messingrahmen wird durch Trovidur- bzw. Plexiglashalter eingestellt. Diese thermisch schlecht leitenden Stoffe überbrücken den entsprechenden Bereich aus Styropor zwischen den Deckplatten (s. Abb. 2.10). Das Blendensystem steckt in einer Schwalbenschwanzführung an der Röhrenhaube. Am unteren Ende ragen die Trovidurspitzen über das System hinaus. Mit diesen ruht die Blendenkonstruktion auf dem Kalorimeterdeckel.

Zur Justierung von Röhre, Blende und Kalorimeter wurden Trovidurplättchen auf die Absorber des Kalorimeters gelegt. Die Strahlung erzeugte eine Schwärzung des Materials an der Auftreffstelle nach ca. 15 min Bestrahlungszeit. Auf diese Weise war es möglich, die Röhre zu justieren, bis die Auftreffstellen konzentrisch zu den Absorberoberflächen lagen. Diese Einstellung wurde durch Markierungen der Blendenposition auf dem Kalorimeterdeckel kontrolliert. Es genügte, gelegentlich die Justierung durch Einlegen von Trovidurplättchen nachzuprüfen.

2.2.4 Elektronik

Das Kalorimeter lieferte durch die Temperaturdifferenzen zwischen jeweils einem Absorber und dem Mantel zwei Werte für die Thermospannung. Beide wurden digital in konstanten zeitlichen Abständen für die Dauer einer Messung auf Magnetplatten gespeichert. Um das zu erreichen, wurde die in Abb. 2.14 dargestellte Übertragungskette verwendet.

Die Thermospannungen, meistens in der Größe von einigen μV , liegen am Eingang von jeweils einem Nanovoltmeter TE 925 der Firma Tekelec. Nach der analogen Verstärkung mit einem Chopper-Verstärker erfolgte eine Digitalisierung mit einem 15-bit-Analog-Digital-Converter. Die parallel im BCD-Code anstehende Information wird jeweils mit einem 50-adrigen Kabel zu einem Interface (DACON) geleitet, das zum einen eine Konversion von paralleler zu serieller Übertragung vornimmt, zum anderen von den beiden Digitalvoltmetern in konstanten Zeitabständen die Spannungswerte abfragt. Diese Zeitabstände sind von 0.5 s bis 99 s in 0.5-s-Schritten einstellbar. Sie werden durch einen quarzstabilisierten Oszillator erzeugt. Ihre Genauigkeit hängt deshalb von der Frequenzstabilität des Quarzes ab; die relativen Schwankungen sind kleiner als 10^{-6} . Zwei Adern genügen nun, um die Information vom DACON in zeitlicher Abfolge im BCD-Code an das im PDP 11-UNIBUS steckende Interface DL 11A zu übertragen. Hier ist die Schnittstelle mit dem Rechner.

Mittels eines Fortran-Programmes werden die ankommenden Daten auf der Magnetplatte RK 05 abgespeichert. Die beiden Nanovoltmeter zeichnen sich, weil sie einen optischen Chopper besitzen, durch extrem geringe Langzeit- wie auch Kurzzeitdrift aus. Dadurch wird eine Genauigkeit erreicht, die um eine Größenordnung besser ist als bei herkömmlichen Verstärkern mit mechanischen Choppern. Bei Relativmessungen kommt diese hohe Genauigkeit zusammen mit der Kurzzeitstabilität besonders zum Tragen. Die digitale Übertragung der Meßdaten bis zum Rechner ist unempfindlich gegen Störsignale.

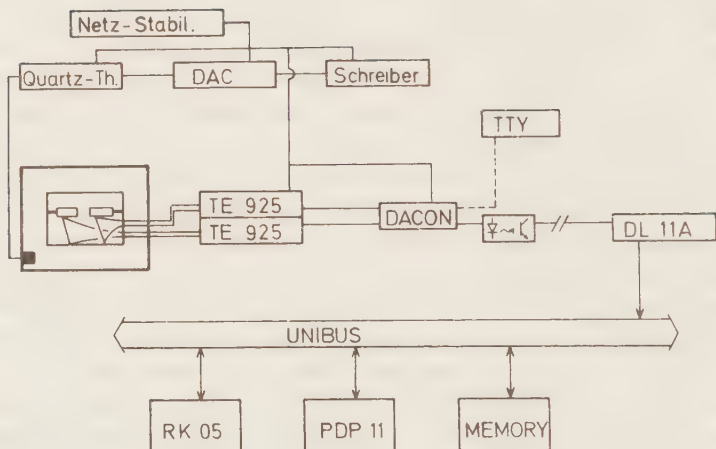


Abb. 2.14: Blockschaltbild der Meßanordnung

Quartz-Th.	Quarzthermometer Fa. Hewlett-Packard
DAC	Digital-Analog-Wandler
Schreiber	Spannungsschreiber Fa. Metrawatt
Q	Meßquarz
TE 925	Digitales Nanovoltmeter Fa. Tekelec
DAICON	Interface für parallele/serielle Übertragung mit Steuerung des Meßzyklus der Digitalvoltmeter
TTY	anschließbarer Blattschreiber mit Lochstreifenstanzer
DL 11 A	serielles Line-Interface, Plattenlaufwerk, Prozessor, Kern-Speicher und Unibus der PDP 11
RK 05	
PDP 11	
MEMORY	
UNIBUS	Fa. Digital-Equipment
Netz-Stabil.	Fa. Wandel & Goltermann

Sie wird durch Verwendung eines Paritätsbits ständig auf Richtigkeit kontrolliert. Brummeinstreuungen und damit Rückwirkungen auf die Digitalvoltmeter werden durch galvanische Trennung von Rechner und DACON mit Hilfe eines Optokopplers vermieden.

Die Tatsache, daß die Meßwerte auf Magnetplatte zur Verfügung stehen, gestattet eine vollständig rechnerunterstützte Auswertung der Daten (s. Anhang 6.7). Das ist angesichts der Menge der anfallenden Zahlen auch erforderlich. Zwischen dem Abgreifen von zwei Meßwerten wurde jeweils die kürzest mögliche Zeit verwendet, nämlich 1,5 s. Für eine normale Messung im nichtstationären Betrieb wurden 10 000 Zahlen abgespeichert.

Im Kalorimetermantel ist eine Bohrung angebracht, die den Meßquarz für ein Hewlett-Packard-Quarzthermometer aufnehmen kann. Ein solches Thermometer mißt die Temperaturabhängigkeit der Eigenfrequenz eines speziell gezüchteten Quarzes durch Vergleich mit der Frequenz eines zweiten Quarzes, der sich temperaturstabilisiert im Inneren des Gerätes befindet. Das verwendete Modell gestattet, Temperaturschwankungen $\geq 10^{-4}$ K zu registrieren. Die letzten beiden Ziffern des digital zur Verfügung stehenden Temperaturwertes werden nach Durchlaufen eines Digital-Analog-Wandlers auf einem Schreiber aufgezeichnet. Mit dieser Anordnung kann die Manteltemperaturdrift überprüft werden, was allerdings für das Meßprinzip des Flußkalorimeters nicht erforderlich ist. Daten für die Modell-Berechnung des Temperaturverlaufes einer Einzelmessung (s. Anhang 6.6) konnten auf diese Weise erhalten werden.

Sämtliche Geräte mit Ausnahme des Rechners wurden über einen Netzspannungsstabilisator mit Trenntransformator (Wandel & Goltermann) betrieben.

2.3 Verwendete Absorbermaterialien

Bei den Messungen im Zwillingskalorimeter wurde das System A (Monitorabsorber) nicht verändert; hier wurde ein zylindrischer Bleiabsorber (Reinheitsgrad 99%) von 5 mm Höhe und 15 mm Durchmesser verwendet. Ebenfalls Blei wurde als Einsatz in die Kupfertöpfchen des Systems B (Probe) bei den Messungen I und IV verwendet (Höhe 5 mm, Durchmesser 17 mm). Hierbei wird vorausgesetzt, daß bei den verwendeten Photonenenergien in Metallen keine irreversiblen Veränderungen, wie Versetzungen in der Gitterstruktur, vorkommen. Bei Photonenstrahlung ist das Entstehen von Versetzungen in kristallinen Festkörpern nur durch die Wirkung von Sekundärelektronen bekannt (24,27). Die relativistische Berechnung der Energie, die bei einem elastischen Stoß maximal übertragbar ist, E_{max} , in Abhängigkeit von der Atommasse M bzw. Elektronenmasse m_e und E_t , der kinetischen Energie der Elektronen, liefert

$$E_{\text{max}} = 2 \left(\frac{m_e}{M} \right) \frac{E_t}{m_e c^2} (E_t + 2 m_e c^2) \quad 2.38$$

(mit c wird hier die Lichtgeschwindigkeit bezeichnet).

Die Stöße erfolgen auf Grund der Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektronen und Kernen. Dadurch werden Atome von einem Gitterplatz auf einen Zwischengitterplatz befördert. Für eine Abschätzung kann die Versetzungsenergie E_d mit 25 keV angenommen werden (24). Setzt man in Gl. (2.37)

$E_{\text{max}} = E_d$, so läßt sich eine minimale Energie $E_{t,\text{min}}$ angeben, unterhalb der die kinetische Energie der Elektronen nicht ausreicht, eine Versetzung zu erzeugen. In Abb. 2.15 ist $E_{t,\text{min}}$ in Abhängigkeit von der Massenzahl A aufgetragen. Man erkennt, daß bereits für die Massenzahl 5 eine kinetische Energie von 50 keV erforderlich ist, was bei

allen hier durchgeführten Messungen der maximalen Photonenenergie entspricht. In Kupfer, dem Metall mit der kleinsten hier vorkommenden Massenzahl, nämlich 29, ist die Erzeugung von Versetzungen sehr unwahrscheinlich.

In die Behälter der Anordnung B wurden bei Messung II und III folgende Meßproben eingefüllt:

- 1) Quecksilber p.a. Merck, Darmstadt
- 2) Oxalsäure p.a. Merck, Darmstadt
Konzentration d. Lösung: 0.1 mol/l, $\text{pH} \approx 1.35$
- 3) Fricke-Lösung, Zusammensetzung entsprechend DIN-Norm 6800, Blatt 3, "Dosimeterlösung II" (10),
 $\text{pH} \approx 1.34$

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)6\text{H}_2\text{O}$	0.001	mol/l
--	-------	-------

NaCl	0.001	mol/l
------	-------	-------

H_2SO_4	0.05	mol/l
-------------------------	------	-------

Die Substanzen hatten Reinheitsgrad "p.a." Merck, Darmstadt.

Für 2) und 3) wurde doppelt destilliertes Wasser (spezifische Leitfähigkeit $< 2 \mu\text{S/cm}$) verwendet.

- 4) Erythrozyten, gewaschen und konzentriert aus Rinderblut, 34% aus Trockenmasse, davon ca. 93% Hämoglobin. *
- 5) Leberzellen, portionierte Proben aus Kalbsleber, schnell auf ca. -70°C abgekühlt und bei -25°C bis zum Einfüllen ins Kalorimeter aufbewahrt.

* Das Präparat wurde freundlicherweise von Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Bernhardt hergestellt.

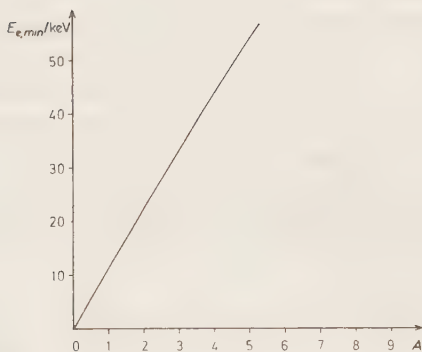


Abb. 2.15: Minimale kinetische Energie zur Erzeugung von Versetzungen ($E_d = 25$ eV) durch Elektronen

Die Messung mit Quecksilber dient zur Überprüfung der Meßmethodik für $k_{KD} = 0$.

Zur weiteren Untersuchung des kalorischen Defekts bieten sich übliche Dosimeterlösungen an, denn in diesen sind die ablaufenden strahlenchemischen Reaktionen bevorzugt untersucht worden. Um einen Vergleich der Meßwerte für den kalorischen Defekt mit theoretischen Werten durchführen zu können, muß man außer den Reaktionsenthalpien der strahleninduzierten Reaktionen noch die G-Werte für diese Reaktionen kennen. Der G-Wert ist definiert als Anzahl der durch Strahlung umgewandelten Moleküle bzw. Atome pro 100 eV absorbierten Energie. Auch dieser ist bei

Dosimeterlösungen gegeben, denn die Dosismessung erfolgt ja gerade über die Konzentrationsbestimmung eines Reaktionspartners.

Das Kalorimeter läßt sich im stationären und nichtstationären Betrieb gebrauchen. Im stationären Betrieb liegt die bis zum Ablesen des Meßwertes (s. Abschnitt 2.4) akkumulierte Dosis bei ca. 0.6 kGy im Mittel (Abschätzung aus Daten von SCHMIDT (42)). Im nichtstationären Betrieb wird während der verwendeten Einschaltzeit von 3 min im Mittel eine Dosis von 52 Gy in der Probe akkumuliert. Dementsprechend gibt es zwei Gruppen von Dosimeterlösungen, die sich je nach ihrem möglichen Dosisbereich für die stationäre Messung oder für die nichtstationäre Messung eignen.

Das gebräuchlichste chemische Dosimetersystem dürfte die Fricke-Lösung sein. Für sie wurden in einer Reihe von Arbeiten (9,23,26,30) die Reaktionsabläufe untersucht und die G-Werte bestimmt. Es existiert auch bereits eine DIN-Norm (10) über Eisensulfatdosimetrie. Es zeigt sich, daß Fricke-Lösung auf Grund ihres Dosismeßbereichs für die nichtstationäre Messung geeignet ist. Für die stationäre Messung eignet sich Oxalsäure. Sie besitzt zudem den Vorteil, daß sie gegen Verunreinigungen nicht so empfindlich ist wie Fricke-Lösung (13).

Nach Messungen an diesen relativ einfachen Substanzen, bei denen mit Hilfe der Strahlenchemie Aussagen über die Reaktionsabläufe gemacht werden können, sollte die Verwendbarkeit der beschriebenen kalorimetrischen Methode auch an komplexen biologischen Systemen getestet werden. Zu diesem Zweck wurde ein aus Rinderblut konzentriertes Erythrozytenpräparat verwendet. Die Anwendungsmöglichkeit bei Zellen wurde mit Kalbsleber erprobt.

2.4 Auswertung

Die Verarbeitung der auf Platte gespeicherten Meßwerte erfolgte mit dem Rechner. Zum Zwecke einer groben Sichtkontrolle wurde ein Programm geschrieben, das die Darstellung der zeitlichen Abfolge der Meßpunkte auf dem Bildschirm gestattet. Dadurch können grobe Fehlmessungen, entstanden durch Störimpulseinstreuungen in die Meßgeräte, sofort aussortiert werden.

Prinzipiell kann mit dem beschriebenen Flußkalorimeter im stationären und im nichtstationären Betrieb gemessen werden. Für die Auswertung beider Meßmethoden sind Programme geschrieben worden.

2.4.1 Stationärer Fall

Die Abb. 2.16 verdeutlicht die Auswertung im stationären Betrieb. Sie zeigt die zur Temperaturdifferenz ($T_{\text{Probe}} - T_{\text{Mantel}}$) proportionale Thermospannung. Zur Zeit $t = 0$ werde die Röhre eingeschaltet. Nach hinreichend langer Zeit sollte sich ein stationäres Gleichgewicht einstellen. Die gemessenen Kurven senken sich jedoch nach ca. 10 Zeitkonstanten (ca. 1000 s - 4000 s, je nach Absorberanordnung) etwas ab. Eine Erklärung hierfür bietet die Änderung der Drift der Manteltemperatur, wie die Modellrechnung im Anhang zeigt (s. Anhang 6.6).

Bei der Auswertung stationärer Messungen wird der Abstand zwischen der Asymptote der Thermospannung und dem Nullwert als Meßergebnis genommen (s. Abschnitt 2.1.2). Für die durchgeführten Messungen erwies es sich als günstig, die Differenz zwischen maximal auftretender Spannung und dem Nullwert zu verwenden. Da die Meßkurven verrauscht sind, wurde ein Bereich von 1200 Meßpunkten (zwischen den Zeiten t_1 und t_2 in Abb. 2.16) durch ein Polynom 4. Ordnung

approximiert und der Maximalwert dieses Polynoms verwendet. Der Zeitpunkt t_1 wurde mit Hilfe des Bildschirmbetrachtungsprogrammes festgelegt. Zur Ermittlung des Nullniveaus wird die Zeit t_v bis 0 verwendet; das sind 150 s bzw. 100 Meßpunkte. Über diese Zeit wurden die Spannungswerte gemittelt. Das Nullniveau ist nicht die Spannung Null, zum einen wegen immer vorhandener thermoelektrischer Effekte an den Kontakten, zum anderen, da die Temperaturen von Probe und Mantel wegen von Null verschiedener Temperaturdrift des Mantels nicht gleich sind.

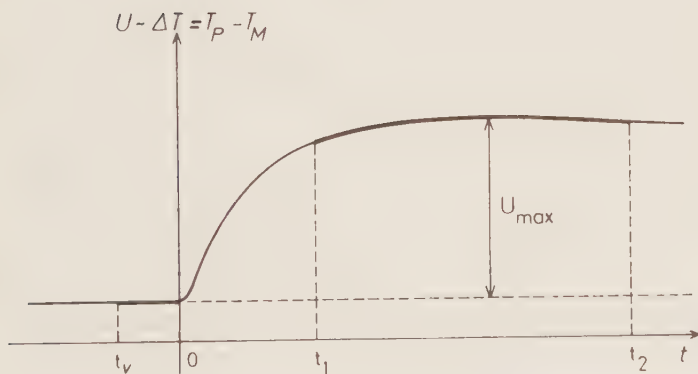


Abb. 2.16: Zur Auswertung der stationären Messungen

2.4.2 Nichtstationärer Fall

Bei nichtstationärem Betrieb wird das Gleichgewicht nicht abgewartet, sondern die Röhre bereits eher - zum Zeitpunkt t_a - abgeschaltet. Hier ist die aufgenommene Wärme durch Integration über den Kurvenverlauf zu bestimmen (s. Abschnitt 2.1.2). Im nichtstationären wie auch im stationären Fall verläuft die Nulllinie nicht als Gerade parallel zur Abszisse. Hier jedoch besteht die Möglichkeit, nicht einfach einen konstanten Betrag als Untergrund abzuziehen, sondern Meßwerte für $t < 0$ und $t > t_i$ durch ein Polynom 4. Grades zu approximieren. Als Untergrund im Bereich $0 \leq t \leq t_i$ werden bei der Integration die Werte des Polynoms abgezogen. Durch diese Maßnahme wird die Auswertung genauer, als es die Modellrechnung im Anhang 6.6 angibt, wo nur der Mittelwert der Punkte von t_v bis 0 als Nullniveau verwendet wird. Für die Zeit $t_i - t_a$ wurden Werte von ca. 12 Zeitkonstanten gewählt. Je nach Absorbereinsatz sind das ca. 20 min bis 80 min. Die Integration erfolgt, da es sich um zeitlich äquidistante Meßpunkte mit je 1,5 s Abstand handelt, mit hinreichender Genauigkeit durch einfache Aufsummation der Meßwerte abzüglich des Untergrundes. In der Regel wurden für $t_v \leq t < 0$ 400 Punkte und für $t > t_i$ noch 1900 Meßpunkte zur Polynomapproximation verwendet. Die Röhre wurde 3 min lang eingeschaltet (d.h. $t_a = 180 \text{ s} \pm 120$ Meßpunkte).

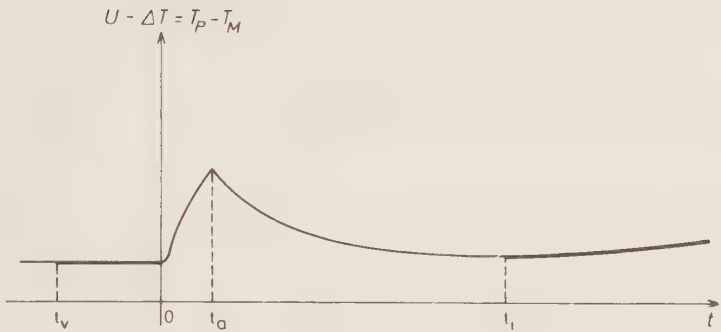


Abb. 2.17: Zur Auswertung der nichtstationären Messungen

2.5 Fehlerbetrachtung

2.5.1 Fehlerfortpflanzung

Der Gesamtfehler bei der Bestimmung des kalorischen Defekts errechnet sich aus der Fehlerfortpflanzung der Einzelmessungen $M^I - M^V$ (s. Abschnitt 2.1.3).

Für den Fehler von M_a und M_b erhält man:

$$M_a = \frac{M^I - M^{II}}{M^I}, \quad M_b = \frac{M^{IV} - M^{III}}{M^{IV}}, \quad 2.34$$

$$s^2(M_a) = \left(\frac{M^{II}}{M^I}\right)^2 s^2(M^I) + \left(\frac{1}{M^I}\right)^2 s^2(M^{II}), \quad 2.39$$

$$s^2 (M_b) = \left(\frac{M^{III}}{M^{IV}} \right)^2 s^2 (M^{IV}) + \left(\frac{1}{M^{IV}} \right)^2 s^2 (M^{III}). \quad 2.40$$

Für den Faktor f_R zur Korrektur der unterschiedlichen Rückstreuung bei Referenz und Probe ergibt sich:

$$s^2 (f_R) = \left(\frac{1}{w} \right)^2 s^2 (M_a) + \left(\frac{1 - k_{RS,R}(1-w)}{w(1 - k_{RS,R})} \right)^2 s^2 (M_b) + \left(\frac{M_b}{(1 - k_{RS,R})^2} \right)^2.$$

$$s^2 (k_{RS,R}) \quad 2.41$$

$$\text{und für } k_{KD} = \frac{f_R \cdot M^I - M^{II}}{f_R \cdot M^I} \cdot \frac{\dot{E}_a}{\dot{E}_p} : \quad 2.42$$

$$s^2 (k_{KD}) = A^2 s^2 (M^I) + B^2 s^2 (M^{II}) + C^2 s^2 (M^{III}) + D^2 s^2 (M^{IV}) + E^2 s^2 (M^V) + F^2 s^2 (k_{RS,R}); \quad 2.43$$

dabei sind folgende Abkürzungen verwendet:

$$A = Q_1 V - k'_{KD} V_D \cdot \frac{M^{II}}{(M^I)^2} (1 - k_{RS,R}) \cdot \frac{1}{w}, \quad 2.44$$

$$B = Q_2 V + k'_{KD} V_D \frac{1}{M^I} (1 - k_{RS,R}) \cdot \frac{1}{w}, \quad 2.45$$

$$C = Q_3 V - k'_{KD} V_D \frac{1}{M^{IV}} (1 - k_{RS,R} + w \cdot k_{RS,R}) \frac{1}{w}, \quad 2.46$$

$$D = Q_4 V + k'_{KD} V_D \frac{M^{III}}{(M^{IV})^2} (1 - k_{RS,R} + w \cdot k_{RS,R}) \cdot \frac{1}{w}, \quad 2.47$$

$$E = k_{KD}' \cdot V_D \frac{1}{M^V} (1 - k_{RS,P}), \quad 2.48$$

$$F = Q_6 \cdot V + k_{KD}' \left(\frac{M_a}{w} + \frac{M_b}{w} - 1 \right), \quad 2.49$$

$$Q_1 = \frac{1}{N^2} (M^{II} (1 - k_{RS,R}) (1 - \frac{M^{III}}{w M^{IV}} (1 - k_{RS,R} + w \cdot k_{RS,R}))) \quad 2.50$$

$$Q_2 = \frac{1}{N^2} (1 - k_{RS,R}) \left(\frac{1}{w} (1 - k_{RS,R} + w \cdot k_{RS,R}) \frac{M^I M^{III}}{M^{IV}} - M^I \right), \quad 2.51$$

$$Q_3 = -\frac{1}{N^2} \left(\frac{M^I M^{II}}{w M^{IV}} (1 - k_{RS,R}) (1 - k_{RS,R} + k_{RS,R} \cdot w) \right), \quad 2.52$$

$$Q_4 = -\frac{1}{N^2} \left(\frac{M^I M^{II} M^{III}}{w (M^{IV})^2} (1 - k_{RS,R}) (1 - k_{RS,R} + w \cdot k_{RS,R}) \right), \quad 2.53$$

$$Q_6 = \frac{1}{N^2} (M^I M^{II} - \frac{M^I M^{II} M^{III}}{w M^{IV}} (1 - k_{RS,R} + w \cdot k_{RS,R}) \cdot (k_{RS,R} + w - w k_{RS,R})), \quad 2.54$$

$$N = \frac{M^I}{w} (1 - \frac{M^{III}}{M^{IV}}) (1 - k_{RS,R} + w k_{RS,R}) - \frac{M^I - M^{II}}{w} (1 - k_{RS,R}) + M^I (1 - k_{RS,R}), \quad 2.55$$

$$V = \frac{1 - k_{RS,P}}{1 - k_{RS,P} - M^V}, \quad 2.56$$

$$V_D = \frac{-M^V}{(1 - k_{RS,P})^2 (1 - \frac{M^V}{1 - k_{RS,P}})^2} \quad . \quad 2.57$$

Für $s(M^I)$ bis $s(M^V)$ in Gl. (2.43) werden die mittleren Fehler der Mittelwerte der Messungen M^I bis M^V eingesetzt. Für M^I bis M^V wurden Meßreihen mit 5-10 Messungen durchgeführt.

Für jede Einzelmessung einer Meßreihe wurde das Kalorimeter mit einer noch unbestrahlten Probe befüllt. Dadurch ist die Standardabweichung der Einzelmessung größer, als wenn ohne Öffnen des Kalorimeters immer wieder auf die gleiche Probe gestrahlt würde. Zum einen ist das Öffnen des Kalorimeters nötig, um die Proben unterschiedlicher Geometrie einzusetzen, zum anderen muß auch die Probensubstanz gewechselt werden, wenn sonst die akkumulierte Dosis zu hoch würde.

Die Größe der Werte M liegt bei 0.7 - 0.85; die Standardabweichungen für eine Meßreihe liegen im Bereich 0.005 - 0.01. Ohne Öffnen des Kalorimeters wären sie etwa um den Faktor 1/3 kleiner. Ein mittlerer Fehler des Mittelwertes von ca. 10 Messungen liefert in etwa einen absoluten Fehler des kalorischen Defekts von 0.04.

2.5.2 Fehlerabschätzung aus den Meßgerätedaten

Um zu sehen, ob die statistischen Schwankungen der Meßwerte einer Meßreihe nicht zu groß sind, soll abgeklärt werden, ob die Fehler aufgrund der Gerätespezifikationen in der gleichen Größenordnung liegen wie die Standardabweichung.

Laut Herstellerangaben des Nanovoltmeters und nach eigenen

Nachprüfungen gilt für die Meßunsicherheit bezogen, auf Vollausschlag:

Thermoelemente		0.3 % (Abschätzung nach (42))
Drift	{ d. Nanovm.	0.055 %
Genauigkeit		0.03 %
Integration am Rechner		0.3 %

Mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung ergibt sich damit als Meßunsicherheit für eine Einzelmessung 0.0048. Dieser Wert beinhaltet das Öffnen des Kalorimeters und das Wechseln der Probe nicht. Der Vergleich mit der Standardabweichung einer Meßreihe ohne Öffnen des Kalorimeters zeigt eine hinreichend gute Übereinstimmung.

2.5.3 Systematischer Fehler

Der wichtigste systematische Fehler soll nun zur Sprache kommen. Bei flüssigen Proben muß das Probengefäß mit einer Folie abgeschlossen werden, die mit einem Flanschring befestigt wird (s. Abschnitt 2.3). Dieser Flanschring fängt auch einen Bruchteil der rückgestreuten Strahlung auf, ähnlich wie der aufgesetzte Zylinder. Um diesen Einfluß zu korrigieren, ist in Gl. (2.10) ein weiterer Faktor k_2 anzubringen:

$$k_{KD} = \frac{f_R \cdot M^I - k_2 \cdot M^{II}}{f_R \cdot M^I} \quad . \quad 2.58$$

Dieser Faktor k_2 wird näherungsweise so berechnet, als wäre die rückgestreute Strahlung völlig isotrop. Man erhält dann Änderungen von M^{II} um 3% - 9% (zur Berechnung von k_2 s. Anh. 6.3).

k'_{KD} verschiebt sich damit um 0.0012 - 0.0043 in Richtung auf einen negativen kalorischen Defekt. Das heißt, man hat bei nicht durchgeführter Korrektur zusätzlich zum statistischen einen systematischen Fehler bei k_{KD} von ca. - 0.0032 - 0.011 zu berücksichtigen.

3. Meßergebnisse

Sämtliche Messungen wurden bei 50 kV Röhrenspannung und 55 mA Röhrenstrom durchgeführt. Die Messungen I bis IV (jeweils Mittelwerte aus mindestens fünf Einzelmessungen) lieferten für die verschiedenen Probensubstanzen gemäß Gl. (2.58)

$$k_{KD} = \frac{f_R \cdot M^I - k_2 \cdot M^{II}}{f_R \cdot M^I},$$

den kalorischen Defekt für die Kombination Probe + Gefäß. Zur Bestimmung des kalorischen Defekts der Probensubstanz mußte noch das Verhältnis von insgesamt absorbierte Energie zur in der Probensubstanz absorbierten Energie bekannt sein.

Für alle wässrigen Proben konnten hierfür wegen der geringen Konzentrationen (0.05 - 0.1 mol/l) der gelösten Substanzen die Ergebnisse von Wasser verwendet werden. E_a/E_P wurde durch eine Absorptionsmessung (s. Abschnitt 2.1.3, Gl. (2.36)) bestimmt.

$$M^V = 0,63 \quad s_\mu = 0,0022. \quad 3.1$$

Bei s_μ handelt es sich hier und im folgenden um den mittleren Fehler des Mittelwertes. Eine Abschätzung mit Hilfe von tabellierten Massenschwächungskoeffizienten (45) und mit einer in Aluminium bestimmten effektiven Energie von 17.6 keV (37) lieferte für M^V einen Wert von 0.59. Da es sich nur um eine grobe Abschätzung handelt, kann die Übereinstimmung mit Gl. (3.1) als zufriedenstellend

betrachtet werden.

Bei Quecksilber wird die verwendete Strahlung mit der maximalen Photonenenergie 50 keV praktisch vollständig bei einer Probendicke von 5 mm absorbiert (durchgelassener Anteil $< 10^{-10}$).

Zur Bestimmung des kalorischen Defekts der biologischen Substanzen wurden eigene Absorptionsmessungen durchgeführt. Sie lieferten für das Erythrozytenlysat und für die Leberprobe:

$$M^V = 0,633 \qquad s_\mu = 0,0022. \qquad 3.2$$

3.1 Quecksilber

Die Messungen wurden mit stationär betriebenen Kalorimeter durchgeführt. Der Temperaturverlauf der Probe wurde jeweils über eine Stunde bei eingeschalteter Röhre verfolgt. Da bei Quecksilber sich keine irreversiblen Prozesse ereignen, muß das Ergebnis unabhängig von der akkumulierten Dosis sein. Es wurde immer wieder die gleiche Quecksilber-Probe verwendet, jedoch mit Öffnung des Kalorimeters nach jeder Einzelmessung. Als kalorischer Defekt ergab sich bei Quecksilber

$$k_{KD} = 0.0019 \text{ mit } s_\mu = 0.0036. \qquad 3.3$$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmt das Ergebnis mit dem erwarteten Wert $k_{KD} = 0$ überein.

3.2 Fricke-Lösung

Die Empfindlichkeit der Fricke-Lösung gegenüber Fremdionen, z.B. Cu^{2+} -Ionen, erschwerte die Durchführung der Messungen (9). Die ersten Versuche, den kalorischen Defekt der Fricke-Lösung zu messen, schlugen fehl, da sich nach einigen Bestrahlungen die Vergoldung von den Cu-Gefäßen löste, somit metallisches Kupfer offenlag und in Lösung ging. Der dabei gemessene kalorische Defekt lag bei Null. Als Verbesserung wurde das Cu-Töpfchen mit einer Polystyrol-Auskleidung versehen (s. Abschnitt 2.3.2). Polystyrol ist unempfindlich gegen Radiolyseprodukte; es wird auch in der DIN-Norm (10) als Bestrahlungsgefäß empfohlen. Sein kalorischer Defekt ist Null (33).

Als obere Dosisgrenze des Eisensulfatdosimeters wird etwa 500 Gy angegeben. Bei dem nichtstationär betriebenen Kalorimeter wurde für gewöhnlich die Röhre 3 min eingeschaltet. Das entspricht in der Flüssigkeit einer mittleren absorbierten Dosis von ca. 52 Gy. Die Messung des kalorischen Defekts für Fricke-Lösung ergab:

$$k_{\text{KD}} = - 0.128 \quad s_{\mu} = 0.033. \quad 3.4$$

3.3 Oxalsäure

Von den Dosimeterlösungen, die bei einer höheren Dosis als die Fricke-Lösung verwendbar sind, bietet sich die Oxalsäure an, da sie gegen gelöste Fremdstoffen nicht sehr empfindlich ist (13). Die Obergrenze des Dosismessbereichs liegt bei 10^6 Gy. Deshalb konnte stationär gemessen werden. Als kalorischer Defekt für 0.1 molare Oxalsäure ergab sich:

$$k_{\text{KD}} = - 0.029 \quad s_{\mu} = 0.024. \quad 3.5$$

3.4 Biologische Substanzen

Der kalorische Defekt der verwendeten Erythrozytenprobe ergab sich zu:

$$k_{KD} = 0.065 \quad s_{\mu} = 0.025. \quad 3.6$$

Das Ergebnis für das Zellpräparat aus Kalbsleber ist:

$$k_{KD} = 0.145 \quad s_{\mu} = 0.084. \quad 3.7$$

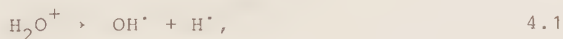
Der größere Fehler bei der Messung mit Leberzellen muß wohl damit erklärt werden, daß das Präparat nicht weiter homogenisiert wurde und deshalb ungleichmäßig von Bindegewebe und kleineren Gefäßen durchsetzt war.

Eine Zusammenstellung der erwarteten und der gemessenen Ergebnisse erfolgt in Tabelle 5.1 .

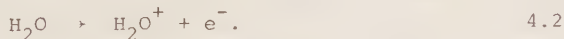
4. Diskussion

Eine Deutung bzw. Nachprüfung des an den hier verwendeten Proben bestimmten kalorischen Defekts ist zum Teil gut möglich, da über die bei ihrer Radiolyse ablaufenden Vorgänge eine Reihe von Untersuchungen durchgeführt worden sind (1,14,21,22,23,26,30). Bei verdünnten wässrigen Lösungen laufen die strahleninduzierten chemischen Reaktionen fast ausschließlich über den Weg der Wasserradiolyse; demgegenüber tritt die direkte Strahlenwirkung in den Hintergrund. Die Möglichkeit, daß - im Gegensatz zum homogenen Festkörper - bereits bei Zimmertemperatur Verunreinigungen aus der Umgebung in die Lösung diffundieren können, bzw. daß die Gefäßwandung mit an der Reaktion teilnehmen kann, erschwert die strahlenchemische Diskussion der Ergebnisse, da solche zusätzlichen Reaktionspartner das gesamte Redox-System verändern. Um klare chemische Bedingungen, wie sie im folgenden angenommen werden, zu schaffen, muß besondere Sorgfalt auf die Auswahl und Konstruktion der Probengefäße verwendet werden (Vergolden, Gefäß mit Einsatz etc.).

Bei der Wasserradiolyse sind zwei primäre Reaktionen zu unterscheiden: die Anregung eines Wassermoleküls, die den Zerfall in ein $\text{OH}^\bullet$ - und ein $\text{H}^\bullet$ -Radikal nach sich zieht,

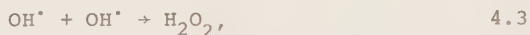


und die Ionisation

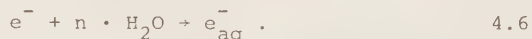


Die Produkte der "ersten Generation" befinden sich zunächst konzentriert in kleinen Gruppen, den sog. "spurs",

überall dort, wo durch Sekundärelektronen längs ihrer Bahn Energie deponiert wird (3). In einer Zeit von 10^{-10} s bis 10^{-8} s expandieren diese spurs durch Diffusion; bevorzugt während dieser Zeit finden wegen der hohen lokalen Konzentrationen Reaktionen der Radikale untereinander statt:



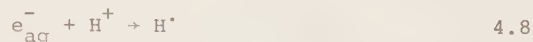
Elektronen, die den spurs entkommen, werden bald thermisch und umgeben sich in einem polaren Medium mit Molekülen der Flüssigkeit. In Wasser bilden sich hydratisierte Elektronen:



Außerdem reagiert das H_2O^+ -Ion mit Wasser:



In stark sauren Lösungen läuft die Reaktion



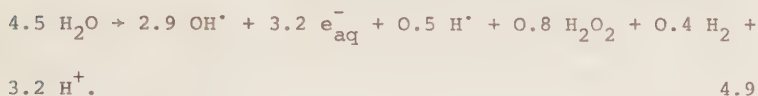
praktisch quantitativ ab, so daß statt hydratisierter Elektronen fast nur mehr $\text{H}^\bullet$ -Radikale vorliegen.

Diese Produkte der Wasserradiolyse reagieren mit den Ionen, Atomen oder Molekülen der gelösten Substanzen. Es bilden sich hierbei verschiedene Reaktionsprodukte, die teils vom Wasser, teils vom gelösten Stoff stammen.

Das zeigt, daß die bei Festkörpern berechnete Zuordnung des kalorischen Defekts zu Reaktionsenthalpien von bestimmten Einzelreaktionen z.B. von Kettenbrüchen oder von Vernetzungen bei Polymeren hier nicht gerechtfertigt ist, da es sich um ein ganzes System von Reaktionen handelt, die ihren Beitrag zur Gesamtreaktionsenthalpie leisten.

4.1 Fricke-Lösung

Die Summenformel der Wasserradiolyse lautet nach JAYSON (21)



Die vor den chemischen Symbolen stehenden Zahlen sind nicht ganzzahlig, da sie G-Werte darstellen. Der G-Wert wird definiert als Anzahl der an der Reaktion beteiligten Atome, Moleküle etc. pro 100 eV absorbierte Energie. Die in Gl. (4.9) angegebenen G-Werte gelten für 1 MeV Photonenstrahlung und 0.4 molare Schwefelsäure.

Im sauren Medium gilt:



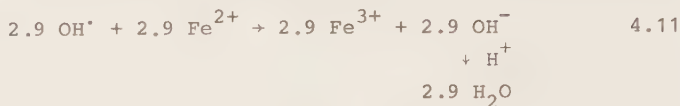
und, da die Lösung sauerstoffgesättigt ist,



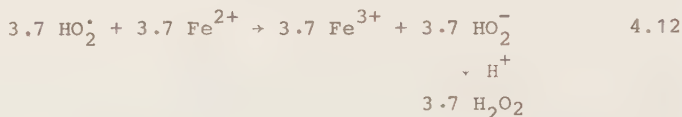
Der Mechanismus der Oxydation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} läuft über die Reaktionen (4.1), (4.3), (4.7), (4.8) und (4.10).

Ein vereinfachtes Schema dieser Reaktion zeigt folgende Zusammenstellung:

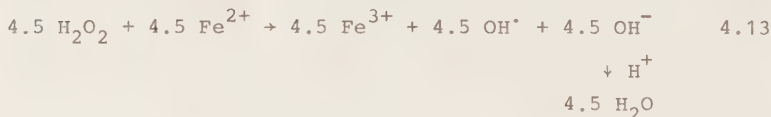
Reaktion mit $\text{OH}^{\cdot}$ aus Reaktion (4.9)



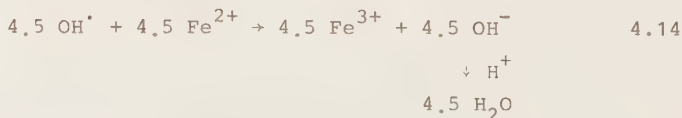
Reaktion mit $\text{HO}_2^{\cdot}$ aus Reaktion (4.10)



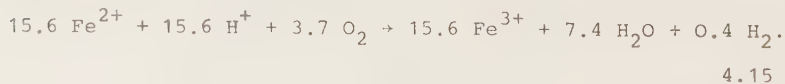
Reaktion mit H_2O_2 aus den Reaktionen (4.9) und (4.12)



Reaktion mit OH aus Reaktion (4.13)



Aus diesem vereinfachten Reaktionsschema ergibt sich die Summenformel



Daß die hier verwendeten G-Werte nicht exakt für die benutzte Probe (0.05 molare H_2SO_4) und die Strahlenqualität (Röhrenspannung 50 kV) stimmen, beeinflusst das Ergebnis kaum, da (4.14) nur zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie pro umgesetztes Mol Eisen, $\Delta H (\text{Fe}^{2+})$, verwendet wird.

Zur Berechnung von $\Delta H (\text{Fe}^{2+})$ wird zunächst die Enthalpie bestimmt, die man umsetzen müßte, um die Reaktionspartner bzw. Produkte beider Seiten von (4.14) aus den Elementen zu bilden (s. Tab. 4.1). Die Bilanz beider Seiten liefert

$$\Delta H (\text{Fe}^{2+}) = -95.5 \text{ kJ/mol.} \quad 4.16$$

Tabelle 4.1: Bildungsenthalpie aus den Elementen ΔH_f^0 (47)

Fe^{2+}	- 88 kJ/mol	Fe^{3+}	- 47.8 kJ/mol
O_2	0 kJ/mol	H_2O	- 286.3 kJ/mol
H^+	0 kJ/mol *	H_2	0 kJ/mol

* Die Bildungsenthalpie für H^+ -Ionen muß aus Gründen der Elektroneutralität festgelegt werden; es wird die Konvention $\Delta H_f^0 = 0$ getroffen.

Der G-Wert für die verwendete Dosimeterlösung und Strahlenqualität wird DIN-Norm 6800 (10) entnommen:

Für $E_{\text{eff}} = 17.6 \text{ keV}$ gilt:

$$G(\text{Fe}^{2+}) = 13.5 \pm 0.3 (100 \text{ eV})^{-1}. \quad 4.17$$

Der kalorische Defekt berechnet sich aus

$$k_{\text{KD}} = \frac{\Delta H \cdot G}{N_A} \cdot 6.25 \cdot 10^{18} \frac{\text{eV}}{\text{J}}. \quad 4.18$$

(N_A ist die Avogadro-Konstante)

Hier wird H in J und G in $(100 \text{ eV})^{-1}$ eingesetzt.

Damit ergibt sich

$$k_{KD} = -0.133.$$

4.19

Das kann bei einem mittleren Fehler des Mittelwertes der Messung $s_\mu = 0.033$ als sehr gute Übereinstimmung mit Ergebnis (3.3)

$$k_{KD} = - 0.128$$

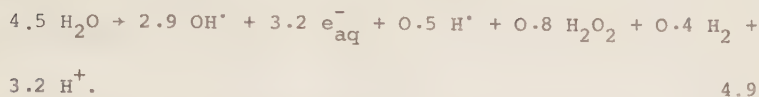
betrachtet werden.

4.2 Oxalsäure

Im Rahmen umfangreicher Arbeiten über die Radiolyse verschiedener Säuren bestrahlten FRICKE, HART und SMITH (17) bereits 1938 Oxalsäure in sauerstoffarmer Lösung. In der Zwischenzeit wurde durch pulsradiolytische Untersuchungen (18,29) eine Reihe von Zwischenstufen bekannt, über die die Radiolyse der Oxalsäure läuft, vor allem auch die Rolle, die die Oxalsäure als "Fänger" (scavenger) der hydratisierten Elektronen spielt. Das Gesamtbild wird so komplex, daß sich ein vollständiges Reaktionssystem im Augenblick nicht angeben läßt (46). Als Dosimeterlösung wird Oxalsäure in sauerstoffgesättigter Form verwendet. Hierfür gab DRAGANIĆ (12) bereits 1959 ein einfaches Reaktionsschema an, das sicherlich nicht den Anspruch erheben kann, sämtliche Reaktionen zu beschreiben, das aber quantitativ mit den von ihm ermittelten und heute noch gültigen G -Werten von $(\text{COOH})_2$, CO_2 , H_2 und H_2O_2 übereinstimmt. Von diesem Schema ausgehend wurde nur zum Zwecke einer groben Abschätzung der Reaktionsenthalpie pro mol $(\text{COOH})_2$ folgendes

Gleichungssystem verwendet:

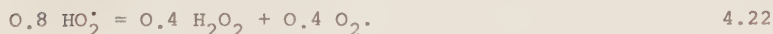
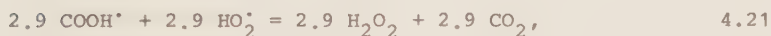
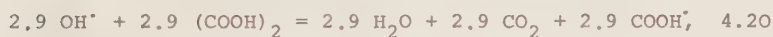
Grundgleichung der Wasserradiolyse (s. Abschnitt 4.1):



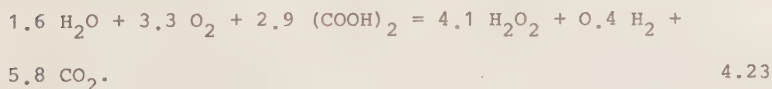
In saurem, sauerstoffgesättigten Medium gilt:



Reaktion der Oxalsäure mit dem $\text{OH}^\cdot$ -Radikal:



Summengleichung:



Die Bildungsenthalpien der Reaktionspartner der Summengleichung sind in Tab. 4.2 aufgeführt.

Tabelle 4.2: Bildungsenthalpien aus den Elementen ΔH_f° (47)

H_2O	- 286.3 kJ/mol	H_2O_2	- 191.4 kJ/mol
$C_2O_4^{2-}$	- 825.4 kJ/mol	CO_2	- 413.5 kJ/mol
$HC_2O_4^-$	- 819.1 kJ/mol		
$H_2C_2O_4$ kristallin	- 827.9 kJ/mol		

Zusammen mit (4.23) liefern sie eine Reaktionsenthalpie von

$$H((COOH)_2) = - 114.4 \text{ kJ/mol.} \quad 4.24$$

Dabei wurden die Enthalpien von $HC_2O_4^-$ und $H_2C_2O_4$ zu gleichen Teilen verwendet, da bei 0.1 molarer Oxalsäure beide Bestandteile in fast gleicher Konzentration vorliegen, die vollständig dissoziierte Form $C_2O_4^{2-}$ jedoch in zu vernachlässigender Konzentration (29). Insgesamt unterscheiden sich die drei Bildungsenthalpien nur im Prozentbereich; der Einfluß der Dissoziationsform auf die Reaktionsenthalpie $H((COOH)_2)$ ist also gering. In der Literatur war lediglich für Co^{60} -Strahlung der G-Wert zu finden (14):

$$G((COOH)_2) = 2.41. \quad 4.25$$

Damit ergibt sich für den kalorischen Defekt

$$k_{KD} = - 0.029. \quad 4.26$$

Diese Abschätzung ist, bedingt durch die Unsicherheit der Reaktionsgleichung wie auch des G-Wertes, zu ungenau, um die gute Übereinstimmung von Gl. (4.26) mit dem Meßergebnis

$$k_{KD} = - 0.029$$

$$s_{\mu} = 0.025$$

$$3.5$$

als weiteren Nachweis für die Richtigkeit der Meßmethode werten zu können; dazu dienen die Messungen mit Quecksilber und Fricke-Lösung.

4.3 Biologische Substanzen

Die Vorgänge, die bei der Radiolyse biologischer Proben ablaufen, sind zu unübersichtlich und von zu vielen Faktoren abhängig, um hier eine Deutung zu versuchen; das ist auch nicht Aufgabe dieser Arbeit.

Beachtlich ist, daß hier bei beiden Präparaten ein positiver kalorischer Defekt gemessen wurde, d.h. es ergab sich eine positive Wärmetönung der bei der Radiolyse ablaufenden Gesamtreaktion.

Die Messungen haben gezeigt, daß die beschriebene Methode die Bestimmung des kalorischen Defekts solch komplexer Systeme mit relativ guter Genauigkeit ermöglicht. Für die Energiedosisbestimmung dürfte auch der Wert des kalorischen Defekts anderer Proben - wie Knochen- oder Muskelgewebe - interessant sein.

Weitere Messungen wären auch an in Wasser gelösten Proteinen oder Protein-Salz-Lösungen denkbar. Zusammen mit den entsprechenden G-Werten würden sie Reaktionsenthalpien von strahleninduzierten Reaktionen in diesen Lösungen liefern. Dadurch könnte ein Beitrag zum Verständnis der Strahlenreaktion in der Zelle geliefert werden.

5. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein Meßsystem beschrieben, das es ermöglicht, im Bereich weicher Röntgenstrahlen den kalorischen Defekt von Flüssigkeiten mit einer maximalen Standardabweichung von $s = 0.035$ zu bestimmen. Durch Erhöhen der Zahl der Einzelmessungen könnte diese noch verringert werden. Zur Messung mit Flüssigkeiten wurde ein Zwillingsflußkalorimeter entwickelt, das auswechselbare Probengefäße besitzt. Auskleiden mit Polystyrol machte die Gefäße beständig gegen Radiolyseradikale der wässrigen Lösungen. Die Temperaturdifferenzen zwischen den beiden Absorbern und dem Kalorimetermantel wurden mit Thermoelementen gemessen. Die Auswertung der digitalisierten Thermospannungen erfolgte mit einem Elektronenrechner PDP 11/40.

Die Messung des kalorischen Defekts einer Probe erfolgt in mehreren Schritten; es muß die in der Probe absorbierte Energie und die zu ihrer Erwärmung führende thermische Energie bestimmt werden:

Zum ersten wird mit einem Bleiabsorber in gleicher Geometrie dessen absorbierte Energie gemessen, zum zweiten erfolgt die jeweilige Bestimmung des rückgestreuten Energieanteils der Strahlung von Blei und Probensubstanz und zum dritten muß der von der Probe durchgelassene Energieanteil ermittelt werden, da die Probengefäße so konstruiert wurden, daß in der zu messenden Substanz nur etwa die Hälfte der eingestrahnten Energie absorbiert wird. Als letztes erfolgt die eigentliche Messung der der Probe zugeführten thermischen Energie.

Die Ergebnisse für Quecksilber und Fricke-Lösung können zur Überprüfung der Meßmethodik verwendet werden. Bei Quecksilber als flüssigem Metall wird $k_{KD} = 0$ erwartet.

Für Fricke-Lösung sind Gesamtreaktionsgleichung der strahlen-induzierten Reaktionen (23) und G-Wert (10) sehr gut bekannt. Die gemessenen Werte stimmen mit den berechneten im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein. Das Ergebnis für Oxalsäure konnte mit bekannten strahlenchemischen Reaktionsgleichungen nachvollzogen werden. Das verwendete Erythrozytenkonzentrat aus Rinderblut und das Leberzellenpräparat besitzen einen positiven kalorischen Defekt; es handelt sich also hier im Gegensatz zur Fricke-Lösung und Oxalsäure um eine durch Strahlung ausgelöste endotherme Gesamtreaktion. Eine Deutung des kalorischen Defekts dieser Substanzen war nicht Aufgabe der Arbeit.

Für die kalorimetrische Energiedosisbestimmung in Flüssigkeiten allgemein, insbesondere aber in biologisch interessierenden Substanzen, wird durch die hier beschriebene Apparatur und Methode eine Möglichkeit geboten, die Genauigkeit zu steigern. Daß eine solche Korrektur erforderlich ist, zeigen die Ergebnisse der durchgeführten Messungen.

Tabelle 5.1: Ergebnisse und Abschätzungen des kalorischen Defekts im Bereich weicher Röntgenstrahlen (Röhrenspannung 50 kV)

Substanz	Meßergebnis	Abschätzung
Quecksilber	0.0019 ± 0.0036	0
Fricke-Lösung	$- 0.128 \pm 0.033$	$- 0.133$
Oxalsäure	$- 0.029 \pm 0.024$	$- 0.029$
Erythrozytenlysat	0.065 ± 0.025	
Leberzellen	0.145 ± 0.084	

6. Anhang

6.1 Optimierung der Probengeometrie

Um ein Kriterium für die Optimierung der Probengeometrie zu finden, kann man versuchen, von Gleichung (2.6)

$$\dot{Q} = \frac{1}{R} (T_P - T_M) = \frac{1}{R} \Delta T$$

für das stationär betriebene isotherme Kalorimeter auszu-
gehen. Um einen geringen Einfluß der apparativen Fehler
zu erreichen, sollte ΔT möglichst groß werden. R wird,
wie im folgenden erkennbar, eliminiert. Es bleibt also
nur, die durch den Absorptionsvorgang aufgenommene
Leistung $\dot{Q}$ möglichst groß zu machen. Bei fest vorgegebener
Energieflußdichte der Röhre kann lediglich der in der
Probe absorbierte Anteil verändert werden.

Soll in der Flüssigkeit fast vollständige Absorption er-
reicht, d.h. nur ein Anteil von etwa 10^{-4} der einge-
strahlten Leistung durchgelassen werden, müßte bei einer
effektiven Energie von 17.6 keV, wie sie hier bei 50 kV
Röhrenspannung gegeben ist, eine Wasserdicke von fast
9 cm durchstrahlt werden. Das würde eine zu große Wärme-
kapazität mit sich bringen. Die Wärmekapazität C der
Probe taucht zwar bei der Messung mit dem isothermen
Kalorimeter nicht direkt in den Bestimmungsgleichungen
auf, sie wirkt sich jedoch auf die Zeitkonstante und
damit auf die Zeit, bis das System stabil wird, aus.
Lange Meßzeiten bedeuten größeren Einfluß der Temperatur-
drift. Es wurde also das Prinzip der teilweise absorbieren-
den Probensubstanzen gewählt: In der Flüssigkeit wird
nur der Bruchteil $(1 - e^{-\mu d})$ des Energieflusses absor-
biert, der Rest in einem Bleiplättchen unter dem Proben-

gefäß, um Fehler durch zusätzliche Streustrahlung im Kalorimeter zu vermeiden. Die insgesamt durch den Absorptionsvorgang aufgenommene Wärmeleistung ist $\dot{Q}$; der in der Flüssigkeit aufgenommenen Wärmeleistung $(1 - e^{-\mu d}) \dot{Q} = \dot{Q}_{Fl}$ soll der Anteil ΔT_{Fl} der Gesamttemperaturerhöhung ΔT zugeordnet werden (der kalorische Defekt bleibt bei dieser Überlegung unbeachtet). In Ermangelung einer exakten Beziehung soll der Quotient aus ΔT_{Fl} und der Zeitkonstanten $\tau = RC$ des gesamten Probenabsorbers in Abhängigkeit von den Parametern der Probegeometrie optimiert werden:

$$\frac{\Delta T_{Fl}}{\tau} = \frac{R \dot{Q}_{Fl}}{R C} = \frac{\dot{Q}}{C} (1 - e^{-\mu d}) \quad 6.1$$

(Zur Erklärung der Symbole siehe Abschnitt 2.1).

Zur Wärmekapazität tragen die Flüssigkeit, das Probengefäß und der Bleiabsorber unter der Flüssigkeit bei. Es ergibt sich damit für die Wärmekapazität

$$C = C_{Flüss.} + C_{Wandung} + C_{Blei} + C_{Ring} \quad 6.2$$

$$C = C_{H_2O} \rho_{H_2O} \pi b^2 d + 2b\pi d d_w C_{Cu} \rho_{Cu} +$$

$$+ C_{Blei} + C_{Ring} \quad 6.3$$

nicht von d abhängig

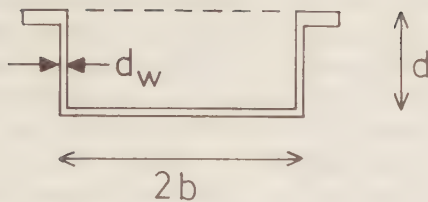


Abb. 6.1: Probengefäß, schematisch; zur Erklärung von d , d_w und b

Gleichungen (6.1) und (6.3) ergeben $\Delta T_{F1}/\tau$. In Abb. 6.2 ist T_{F1}/τ über der Schichtdicke d aufgetragen.

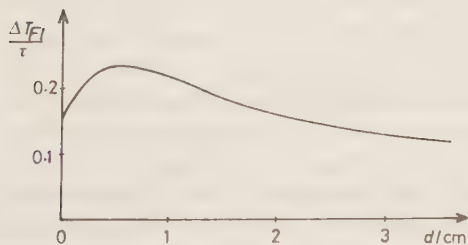


Abb. 6.2: $\Delta T_{F1}/\tau$ in willkürlichen Einheiten für den Flüssigabsorber mit total absorbierendem Bleiboden

Daraus erkennt man, daß bei $d \approx 0.5$ cm ein Maximum der dargestellten Funktion liegt. Bei dieser Schichtdicke wird im Falle von Wasser ungefähr die Hälfte der eingestrahelten Energie in der Probe absorbiert.

Um an die Messungen von SÄBEL anschließen zu können, bleiben nur die Röhrenspannungen 30 kV und 50 kV bei jeweils maximal zulässigem Strom. Eine Abschätzung aus den Messungen der nicht durchgelassenen Energieanteile der Strahlung zeigt (37), daß bei 50 kV Röhrenspannung ca. 50% mehr Energie in der Probe absorbiert wird als bei der 30 kV-Strahlung. Deshalb wurden als Parameter für den Röhrenbetrieb 50 kV und 55 mA verwendet.

Der Durchmesser der Probe läßt sich mit Gl. (6.1) nicht optimieren, da b bei allen Termen im Nenner vorkommt. Es wurde $b = 8$ mm gewählt, damit bei einem Nutzstrahlenbündeldurchmesser von ca. 5 mm noch mindestens 50% der seitlich gestreuten Quanten in der Flüssigkeit absorbiert werden.

6.2 Auswahl der Probenabdeckung

Ursprünglich bestand die Absicht, das Kalorimeter bei evakuiertem Innenraum zu betreiben. Vorversuche ergaben, daß Kunststoffolien als Abdeckung der Probenflüssigkeit nach oben nicht den Forderungen nach Dichtheit und mechanischer Stabilität genügen.

Bei einem Druck von 10 Pa entwichen in der Stunde ca. 2 mg Wasser durch eine 120 μ m dicke Hostaphanfolie; außerdem wölbte sich die Folie und, es entstanden Blasen in der Flüssigkeit. Gegen die Verwendung einer entsprechend dicken Metallfolie sprach die Absorption der verwendeten weichen Röntgenstrahlung in der Folie. Bei Messungen unter normalem Luftdruck wurde als akzeptables Folienmaterial

eine 150 μm dicke Trespaphanfolie der Firma KALLE ermittelt: Bei einer relativen Luftfeuchte von ca. 5% dampften pro Tag ca. 120 μg Wasser aus dem Meßabsorber. Das entspricht einem Energiefluß von ca. 3 μW oder ungefähr 1% der absorbierten Leistung. Nachdem dieser Fluß aber auch vor Bestrahlungsbeginn vorhanden ist und die Temperaturdifferenz durch die Bestrahlung ΔT^{II} (Bezeichnung s. Abschnitt 6.6) von der Differenz vor der Bestrahlung ΔT^{I} abgezogen wird, kann der Einfluß der Verdampfungsenthalpie auf das Meßergebnis vernachlässigt werden.

6.3 Wärmeübergang zwischen Probe und Mantel

In Abschnitt 2.1.3 wird vorausgesetzt, daß der Wärme fluß zwischen Probe und Mantel nach dem Newton'schen Abkühlungsgesetz erfolgt. SÄBEL (37) hat diesen Punkt ausführlich diskutiert. Die Voraussetzung ist erwartungsgemäß richtig für den metallischen Wärmewiderstand. Parallel zu diesem Übergang existiert noch eine Reihe von Wärmeübergängen durch die Thermoelemente, durch Wärmeleitung und Konvektion in der Luft und durch Wärmestrahlung. Das Newton'sche Abkühlungsgesetz läßt sich für den gesamten Wärmeübergang zwischen Probe und Mantel nur anwenden, wenn es für jeden dieser Wärmeflüsse einzeln gilt.

Die Thermoelemente stellen sicher einen konstanten Widerstand dar, ebenso wie die Luft, solange keine Konvektion auftritt. Bei den gegebenen Abständen zwischen Absorber und Mantel $< 2\text{ cm}$ und Temperaturdifferenzen $< 0.1\text{ K}$ ist der Beitrag durch Konvektion vernachlässigbar (2). Der Beitrag der Wärmestrahlung zum Gesamtwärmefluß wurde von PAULY (32) und SCHMIDT (42) gründlich erörtert. Die Wärmeabstrahlung ist nach dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetz proportional zu

$$\phi \sim T_P^4 - T_M^4 .$$

6.4

Als Näherung ist für kleine Temperaturdifferenzen die Entwicklung

$$\phi \sim T_M^3 (T_P - T_M) \quad 6.5$$

möglich.

Für diesen Fall gilt also ebenfalls das Abkühlungsgesetz. Tabelle 6.1 enthält die einzelnen Beiträge zum Gesamtwärmeleitwert.

Tabelle 6.1: Orientierungswerte zur Wärmeleitung zwischen Probe und Kalorimetermantel

	Wärmeleitwert	rel. Einheiten
metallischer Wärmewiderstand	$1.6 \cdot 10^{-2} \text{ W/K}$	1
Wärmeleitung der Luft	$2 \cdot 10^{-3} \text{ W/K}$	0.12
Wärmeleitung der Thermoelemente	$5 \cdot 10^{-5} \text{ W/K}$	0.003
Wärmestrahlung	$1.5 \cdot 10^{-3} \text{ W/K}$	0.09

6.4 Berücksichtigung des Flanschrings

Wie in 2.3.2 beschrieben, besitzt das Probengefäß für Flüssigkeiten einen Flansching, um die oben abschließende Folie festzuklemmen. Der rückgestreute Anteil wird in Messung III und IV durch Aufsetzen eines 8 mm hohen Zylinders unter der Annahme isotroper Winkelverteilung der rückgestreuten Strahlung bestimmt. Der oben erwähnte Flansching mit der Dicke d_f (s. Abb. 6.3) fängt aber ebenfalls einen Teil der rückgestreuten Strahlung ein; dies wurde aber bei Gl. (2.9) und auch bei Gl. (2.15) noch nicht berücksichtigt. Eine Abschätzung dieses systematischen Fehlers wurde unter der gleichen Annahme der Isotropie versucht.

Der vom Flanschring eingefangene Anteil der rückgestreuten Strahlung sei w' . Zur Korrektur der Messung M^{II} ergibt sich dann der Faktor

$$k_2 = \frac{(1 - k_{RS,P})(1 - k'_{KD})}{w' k_{RS,P} + (1 - k_{RS,P})(1 - k'_{KD})} \quad 6.6$$

Wird im Nenner die kleine Größe $w' k_{RS,P} k'_{KD}$ subtrahiert, läßt sich Gl. (6.6) vereinfachen zu

$$k_2 \simeq \frac{1 - k_{RS,P}}{1 - (1 - w')k_{RS,P}} \quad 6.7$$

Um nun k_2 zu bestimmen, ist nur der rückgestreute Energieanteil der zu messenden Substanz erforderlich, der aus einer modifizierten Form der Gleichung (2.13) berechnet wird:

$$f_R = [(M_b - M_a)/(w - w')] + \frac{k_{RS,R}}{(w - w')} (M_a - M_b(1 - w) - w) + 1] (1 - k_{RS,R})^{-1} \quad 6.8$$

k_2 liegt in der Größenordnung von einigen Promille. Die in Kapitel 3 angegebenen Meßwerte wurden unter Verwendung des Faktors k_2 korrigiert, da es sich beim Einfluß des Flanschringes um einen systematischen Fehler handelt.

Die Fehlerfortpflanzung für k_2 ergibt:

$$s^2(k_2) = \left(\frac{-w'}{(1 - (1 - w')k_{RS,P})^2} \right)^2 s^2(w') + s^2(k_{RS,P}) \quad 6.9$$

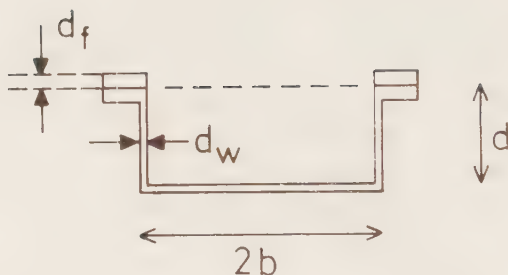


Abb. 6.3: Probengefäß mit aufgesetztem Flanschring,
schematisch

6.5 Eingefangener Bruchteil der rückgestreuten Energie bei breitem Bündel

Zur Berechnung des mit dem aufgesetzten Zylinder eingefangenen Bruchteils der rückgestreuten Strahlung wurde die Gleichung

$$N = \left(1 + \frac{r_c^2}{h^2} \right)^{-1/2} \quad 2.11$$

verwendet.

Diese Beziehung ist nur exakt für ein infinitesimal dünnes

Bündel, das den Absorber in seinem Mittelpunkt trifft. Um zu erkennen, welche Änderung das verwendete 4.5 mm breite Bündel bringt, soll nun die Beziehung für den eingefangenen Bruchteil bei einem nichtachsialen Strahl hergeleitet werden.

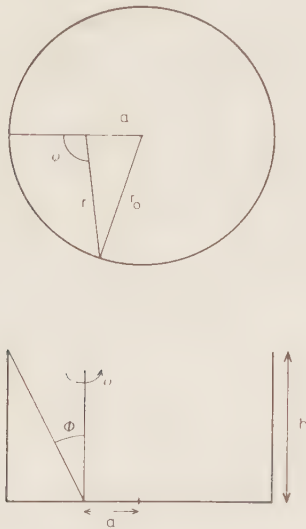


Abb. 6.4: Zur Ableitung des Raumwinkels, unter dem ein aufgesetzter Zylinder von einem um a aus dem Zentrum des Absorbers entfernten Punkt aus erscheint.
Obere Zeichnung: Grundriß; untere Zeichnung: Aufriß, r_0 ist der Radius und h die Höhe des Zylinders

Die Verwendung des Sinussatzes liefert für r die Beziehung

$$r = (r_0^2 - a^2 \sin^2 \varphi)^{1/2} - a \cos \varphi \quad . \quad 6.10$$

Dann ist:

$$\theta = \arctan \frac{1}{h} (\sqrt{r_o^2 - a^2 \sin^2 \varphi} - a \cos \varphi). \quad 6.11$$

Den Raumwinkel, der vom Zylinder erfaßt wird, erhält man aus

$$\Omega = 2 \int_{\theta(\varphi)=0}^{\pi/2} \int_0^{\pi} \sin \theta \, d\theta \, d\varphi = 2 \int_0^{\pi} [-\cos \theta]_{\theta(\varphi)}^{\pi/2} d\varphi = 2 \int_0^{\pi} \cos \theta(\varphi) \, d\varphi; \quad 6.12$$

mit

$$x = \frac{1}{h} (\sqrt{r_o^2 - a^2 \sin^2 \varphi} - a \cos \varphi) \quad 6.13$$

wird Gl. (6.12) zu

$$\Omega = 2 \int_0^{\pi} \frac{1}{\sqrt{1 + x^2(\varphi)}} \, d\varphi$$

Dieses elliptische Integral ist nicht geschlossen lösbar. Es wurde numerisch behandelt. Für die verwendete Geometrie gilt im Zentralstrahl

$$w = 0.685 \quad 6.14$$

und am Rande eines 4.5 mm dicken Bündels

$$w = 0.696. \quad 6.15$$

Das ist eine Abweichung um 1.5%. Bei der Genauigkeit, mit der Rückstreufaktoren bekannt sind (45), ist dieser Unterschied vernachlässigbar.

6.6 Modellrechnung zur Klärung des Einflusses der Manteltemperaturdrift beim stationären und beim nichtstationären Kalorimeter

In Abschnitt 2.4 wurde für die Auswertung der stationären Messungen die Spannungsdifferenz zwischen Nullniveau und Maximum (s. Abb. 2.16) genommen. Die Tatsache, daß ein Maximum existiert, ist beim isothermen Kalorimeter von der Theorie der Messung (s. Abschnitt 2.1.2) aus nicht verständlich. Um zum einen abzuklären, ob die Temperaturdrift des Mantels während der Meßzeit der Grund für die Entstehung des Maximums sein kann, und zum anderen, welchen Einfluß diese Drift auf das Ergebnis im stationären und nichtstationären Betrieb hat, wurde die folgende Modellrechnung durchgeführt.

Der Temperaturverlauf der Probe wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$C \frac{dT_P}{dt} = \dot{Q} - \frac{1}{R} (T_P - T_M). \quad 6.16$$

Zunächst sollen zwei Fälle unterschieden werden:

Fall 1

Hier soll der Zustand behandelt werden, wenn sich lange Zeit keine Änderung in der zugeführten Leistung $\dot{Q}$ ereignet hat. Die Manteltemperaturdrift ist dann konstant. Das heißt: $dT_M = v_M dt$, $\dot{Q} = \text{const.}$

Dieser Fall liefert die Lösung:

$$T_P(t) = R\dot{Q} (1 - e^{-t/RC}) - RC v_M (1 - e^{-t/RC}) + T_M \quad 6.17$$

und für $t \rightarrow \infty$ $T_P(\infty) = R\dot{Q} - RC v_M + T_M$.

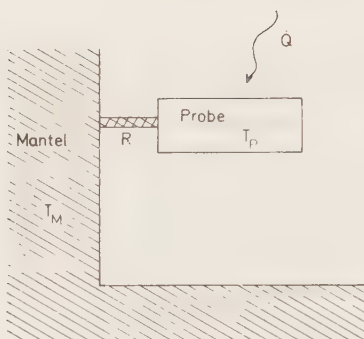


Abb. 6.5: Schematische Anordnung Kalorimetermantel und Probe

Es bedeuten:

C	Wärmekapazität der Probe
$\dot{Q}$	aufgenommene Wärme pro Zeiteinheit
R	Wärmewiderstand
$v_M = \frac{dT_M}{dt}$	Manteltemperaturdrift

Fall 2

Wird jedoch zu einem Zeitpunkt t_0 zum Beispiel die Röhre eingeschaltet, dann bleibt v_M nicht mehr konstant (wie bei Fall 1); der Temperaturverlauf läßt sich für die Dauer der Messung sehr gut durch eine Exponentialfunktion beschreiben.

Es sei: $T_M' = T_M' e^{t/\tau_M} + T_O'$, $\dot{Q} = \text{const.}$

Der Probentemperaturverlauf wird beschrieben durch

$$T_P(t) = D e^{-t/RC} + T_M' \frac{1}{\tau_M/\tau + 1} e^{t/\tau_M + R\dot{Q}} + T_M'. \quad 6.18$$

Hierbei ist D eine Integrationskonstante, $\tau = RC$ und τ_M die Zeitkonstante für Temperaturänderungen des Mantels.

6.6.1 Anwendung auf das stationär betriebene Kalorimeter

Im Bereich I der Abb. 6.6 kommt nun Fall 1 zur Anwendung; Bereich II entspricht den Bedingungen von Fall 2. Zur Zeit $t = 0$ soll die Röhre eingeschaltet werden.

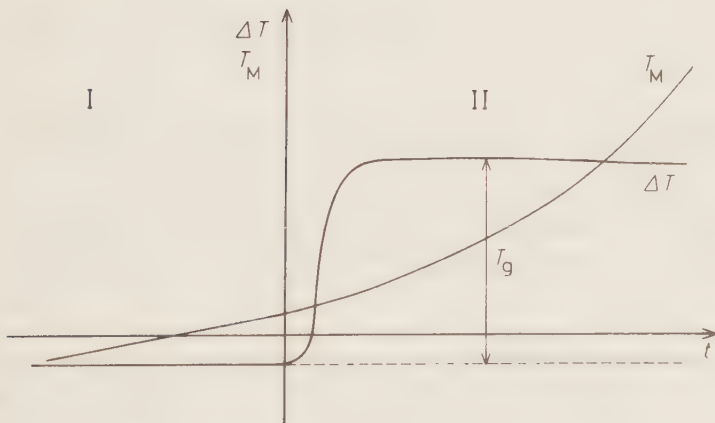


Abb. 6.6: Manteltemperatur und Differenz zwischen Proben- und Manteltemperatur beim stationär betriebenen Kalorimeter

Bereich I:

Es gelte hier:

$$T_M = v_M t + T_M' + T_O', \quad \dot{Q} = 0. \quad 6.19$$

T_M' und T_O' sind Konstanten, die so gewählt sind, daß für T_M im Punkt $t = 0$ die Stetigkeitsbedingung erfüllt ist. Für lange Zeit nach einer Änderung liefert dann Gl. (6.17)

$$T_P = -RC v_M + T_M \quad 6.20$$

und mit

$$\Delta T_{I'} = (T_P - T_M)_{I'}$$

$$\Delta T_{I'} = -RC v_M. \quad 6.21$$

Bereich II:

Es gelte:

$$T_M = T_M' e^{t/\tau_M} + T_O'. \quad 6.22$$

Die Stetigkeitsbedingung für $t = 0$ liefert für den Bereich II mit

$$\Delta T_{II'} = (T_P - T_M)_{II'}$$

$$\Delta T_{II'} = R\dot{Q} (1 - e^{-t/\tau}) + \left(\frac{T_M'}{T_M/\tau} - RC v_M \right) e^{-t/\tau} -$$

$$\frac{T_M'}{T_M/\tau + 1} e^{t/\tau_M}.$$

6.23

Mit den Nanovoltmetern wird eine Spannung registriert, die proportional $\Delta T = T_P - T_M$ ist. Nachdem vor der Bestrahlung nicht $T_P = T_M$ sein muß, wird bei der Auswertung (s. Abschnitt 2.4) die zu bestimmende Temperaturänderung

$$\Delta T_g = \Delta T_{II} - \Delta T_I \quad 6.24$$

verwendet. Nun soll in Anklang an Gl. (2.6) $L_g = \frac{\Delta T}{R}$ als die "gemessene" Leistung bezeichnet werden. Aus Gl. (6.21) und Gl. (6.23) erhält man mit Gl. (6.24) für den stationären Fall, d.h. $t \gg \tau$, die wahre aufgenommene Wärme pro Zeiteinheit $\dot{Q}$:

$$\dot{Q} = L_g \left(1 - \frac{R}{\Delta T_g} C v_M + \frac{1}{\Delta T_g} \frac{T_M'}{\tau_M/\tau + 1} e^{t/\tau_M} \right). \quad 6.25$$

6.6.2 Anwendung auf das nichtstationär betriebene Kalorimeter

Eine ähnliche Beziehung soll auch für den nichtstationären Fall gefunden werden. Zur Zeit $t = 0$ werde wieder die Röhre eingeschaltet, zur Zeit t_a soll sie wieder ausgeschaltet werden.

Das Nullniveau, gegen das die Temperaturdifferenz ΔT im Bereich III läuft, ist stark übertrieben gezeichnet; es fällt ab, nachdem die zweite Ableitung der Manteltemperatur nach der Zeit > 0 ist.

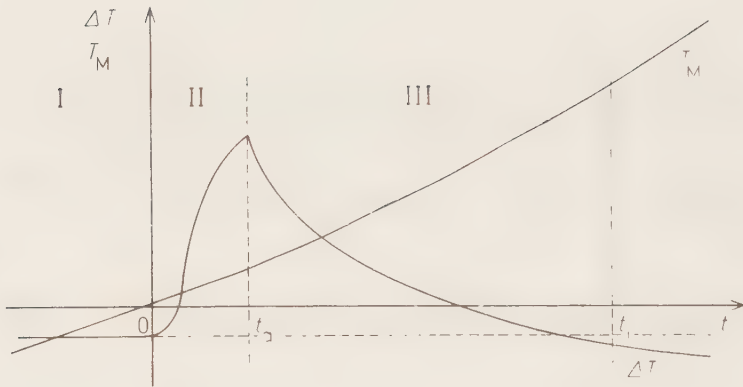


Abb. 6.7: Manteltemperatur und Differenz zwischen Proben- und Manteltemperatur beim nichtstationären Kalorimeter

Bereich I:

Für Bereich I und II gelten die gleichen Bedingungen wie in Abschnitt 6.6.1

$$T_M = v_M t + T_M' + T_O', \quad \dot{Q} = 0; \quad 6.26$$

$$\Delta T_I = -RC v_M. \quad 6.27$$

Bereich II:

$$T_M = T_M' e^{t/\tau_M} + T_O', \quad \dot{Q} = \text{const} \neq 0; \quad 6.28$$

$$\Delta T_{II} = \dot{RQ} (1 - e^{-t/\tau}) + \left(\frac{T_M'}{\tau_M/\tau + 1} - RC v_m \right) e^{-t/\tau} - \frac{T_M'}{\tau_M/\tau + 1} e^{t/\tau_M}. \quad 6.29$$

Bereich III:

Hier gilt wieder $\dot{Q} = 0$ und für T_M Gl. (6.28).
Den Anschluß an Bereich II bildet die Stetigkeitsbedingung bei t_a mit Gl. (6.29):

$$\Delta T_{III} = [\dot{RQ} (e^{t_a/\tau} - 1) + \frac{T_M'}{\tau_M/\tau + 1} - RC v_M] e^{-t/\tau} - \frac{T_M'}{\tau_M/\tau + 1} e^{t/\tau_M}. \quad 6.30$$

Die Meßgröße ΔT_g wird wie in Abschnitt 6.6.1 durch ΔT in den Bereichen II und III abzüglich dem Nullniveau ΔT_I berechnet,

$$\text{z.B.} \quad \Delta T_g^{II} = \Delta T_{II} - \Delta T_I. \quad 6.31$$

Beim nichtstationär betriebenen Kalorimeter wird zur Auswertung ΔT_g (s. Abschnitt 2.4.2) über die Zeit integriert, um die aufgenommene Wärmeenergie zu bestimmen (s. Gl. (2.7));

so soll hier als "gemessene" Energie E_g bezeichnet werden:

$$E_g = \frac{1}{R} \int_0^{t_a} \Delta T_g^{II} dt + \frac{1}{R} \int_{t_a}^{t_j} \Delta T_g^{III} dt. \quad 6.32$$

Aus den Gleichungen (6.29), (6.30) und (6.32) wird nun die wahre aufgenommene Wärme Q berechnet:

$$Q = E_g \left(1 - \left(\frac{\tau}{t_a} \left(e^{-t_i/\tau} - e^{-\frac{t_a - t_i}{\tau}} \right) \right) + \frac{1}{E_g} \left(\frac{\tau T_M'}{R (\tau_M/\tau + 1)} \right) \cdot \right. \\ \left. (1 - e^{-t_i/\tau}) + \frac{\tau_M T_M'}{R (\tau_M/\tau + 1)} (1 - e^{t_i/\tau_M}) - C v_M \tau (1 - e^{-t_i/\tau}) + \right. \\ \left. C v_M t_i \right) \cdot \left(1 + \frac{\tau}{t_a} \left(e^{-t_i/\tau} - e^{-(t_a - t_i)/\tau} \right) \right)^{-1}. \quad 6.33$$

Nachdem die Zeitkonstanten τ_M in Abschnitt 6.6.1 und 6.6.2 wegen unterschiedlicher Manteltemperaturdriften verschieden gewählt werden müssen, ist der einzig mögliche Weg, typische Werte in Gl. (6.25) und in Gl. (6.33) einzusetzen, um den Einfluß der Manteltemperaturdrift auf das Meßergebnis beim stationär und beim nichtstationär betriebenen Kalorimeter vergleichen zu können.

Tabelle 6.2: Typische Größen von einer Messung mit dem stationär betriebenen Kalorimeter

R	$=$	80 K/W	T_M'	$=$	$1.14 \cdot 10^{-2} \text{ K}$
ΔT	$=$	$46 \cdot 10^{-3} \text{ K}$	τ_M	$=$	3800 s
C	$=$	1.4 J/K	v_M	$=$	$3 \cdot 10^{-6} \text{ K/s}$
τ	$=$	116 s	t	$=$	900 s

Aus Gl. (6.25) ergibt sich mit den Werten von Tab. 6.2

$$\dot{Q} = L_g (1 + 1.8 \cdot 10^{-3}) \quad 6.34$$

$\dot{Q}$ ist die wirklich aufgenommene thermische Leistung; sie unterscheidet sich von der gemessenen um 1.8‰.

Tabelle 6.3: Typische Größen von einer Messung mit dem nicht-stationär betriebenen Kalorimeter, abweichend von Tab. 6.2

$T_M' = 1.9 \cdot 10^{-2} \text{ K}$	$v_M = - 3 \cdot 10^{-6} \text{ K/s}$
$\tau_M = - 6500 \text{ s}$	$t_i = 900 \text{ s} \quad t_a = 180 \text{ s}$

Werte von Tab. 6.3 eingesetzt in Gl. (6.33) ergeben:

$$Q = E_g (1 + 2.4 \cdot 10^{-3}). \quad 6.35$$

Aus den Gl. (6.34) und (6.35) folgt, daß bei den verwendeten Daten der Einfluß der Manteltemperaturdrift auf das Meßergebnis klein ist. Auch wenn es sich um keine Abschätzung nach oben handelt, erscheint es gerechtfertigt, den Einfluß der Temperaturdrift zu vernachlässigen, da typische Werte eingesetzt wurden. Auch sind die Unterschiede zwischen Gl. (6.34) und Gl. (6.35) so gering, daß beide Methoden gleichwertig eingesetzt werden können.

6.6.3 Beschreibung der Meßkurve mit dem stationären Modell

Die in Tab. 6.2 angegebenen Kalorimeterdaten werden verwendet, um aus 6.18 den Verlauf von ΔT zu berechnen. Berechneter und gemessener Kurvenverlauf sind in Abb. 6.8 dargestellt.

Berechnete und gemessene Werte weichen nur im Anstieg erkennbar voneinander ab. Es ist nicht weiter verwunderlich, daß hier dieses einfache eindimensionale Modell die Realität schlechter beschreibt. Es ist jedoch zu sehen, daß die Bildung des Maximums und auch der abfallende Teil ebenfalls in der berechneten Kurve auftauchen. Das ist eine Bestätigung dafür, daß die Änderung der Manteltemperaturdrift tatsächlich für diese Kurvenform verantwortlich ist.

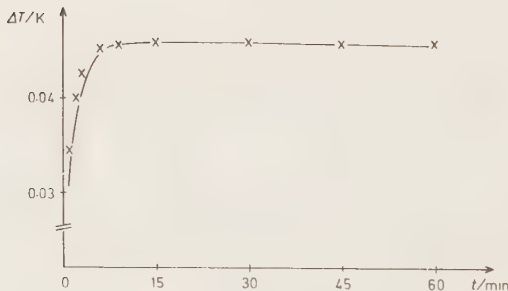


Abb. 6.8: Berechneter (durchgezogene Kurve) und gemessener Kurvenverlauf (Kreuze) der Messung 2 vom 28.11.1977 (Monitorabsorber)

6.7 Programme zur Auswertung

Die wichtigsten Programme sind zur Dokumentation beige-fügt. Sie sind alle in FORTRAN IV geschrieben und laufen an einem Rechner PDP 11/40 im Institut für Radiologie. Spezielle Unterprogramme kamen zur Anwendung, um das zusätzlich installierte GT-40 System betreiben zu können. Speziell das Programm GRAPHP benutzt die Programmierung des graphischen Bildschirms. Mit seiner Hilfe werden die während einer Meßzeit von ca. 2 h von den Digitalvoltmetern übermittelten und auf Magnetplatte gespeicherten Spannungswerte auf dem Bildschirm sichtbar gemacht. Es werden jeweils 1000 Meßpunkte gleichzeitig von jedem Digitalvoltmeter dargestellt. Auf diese Weise kann man parallel die Temperaturverläufe von Proben und Referenz beobachten. Es kann so eine grobe Überprüfung der Meßkurven stattfinden und entschieden werden, in welchem Bereich der Kurve eine Polynomapproximierung durchzuführen ist (s. Abschnitt 2.4).

Für den nichtstationären Meßbetrieb dient als Auswertungsprogramm INTPOL. Zum Approximieren des Nullniveaus vor Beginn der Messung und nach Ende wird ein Polynom 4. Grades verwendet. Das Approximationsprogramm ist die Subroutine POLFIT, entnommen aus (4). Die Integration erfolgt durch Aufsummieren der Differenzen zwischen Meßwert und Wert des Nullpolynoms an dieser Stelle.

Das Programm MSTATQ erledigt die Auswertung von 10 stationären Messungen unmittelbar nacheinander. Das Maximum einer jeden Kurve sucht die Subroutine STATIQ. Als Nullniveau wird ein Vorspann von 100 Meßpunkten verwendet. Die Approximation des entsprechenden Kurventeils erfolgt durch ein Polynom 4. Grades mittels der Subroutine POLFIT.

Programm GRAPHF zur Kontrolle der Messwerte am Bildschirm

```

$JOB
$FOR/LIS GRAPHF/EXE VTLIB/LIB
C      PROGRAMM ZUR BETRACHTUNG ABGESPEICHERTER MESSWERTE
C      AUF DEM BILDSCHIRM
C      INTERRUPT DURCH PAUSE, BEOBACHTUNGSZEIT BELIEBIG
C      DIMENSION XR(10),XU(1000),XG(1000),IBUF(4000),A(10),B(10)
C      WRITE(5,100)
100    FORMAT(' ANGABE VON DEVICE, FILE UND EXTENSION: '//)
C      CALL ASSIGN(10,'RKO:DATENF.DAT',-1,'RDO')
C      WRITE(5,102)
102    FORMAT('$NULLPUNKT DER Y-KOORDINATE IN HOEHE: ')
C      READ(5,103)Y0
103    FORMAT(F10.3)
C      WRITE(5,104)
104    FORMAT('$MULTIPLIKATION DES Y-WERTES MIT: ')
C      READ(5,105)FA
105    FORMAT(E15.5)
C      DO 12 N=1,10000
C      CALL INIT(IBUF,4000)
C      DO 10 I=1,200
C      READ(10)XR
C      DO 10 IR=1,5
C      IG=2*IR
C      IU=2*IR-1
C      XU((I-1)*5+IR)=XR(IU)
C      XG((I-1)*5+IR)=XR(IG)
10    CONTINUE
C      DO 9 I=1,1000
C      XU(I)=Y0+FA*XU(I)
C      XG(I)=Y0+FA*XG(I)
C      IF (ABS(XU(I)) .LT. 1023 .AND. ABS(XG(I)) .LT. 1023) GO TO 9
C      WRITE(5,106)I,XU(I),XG(I)
106    FORMAT(1X,I4,3X,E15.5,3X,E15.5)
C      XU(I)=0.
C      XG(I)=0.
9      CONTINUE
C      CALL APNT(0.,0.,0,-5)
C      CALL VECT(0.,1023.)
C      CALL APNT(0.,Y0,0,-5)
C      CALL VECT(1023.,0.)
C      CALL APNT(0.,Y0)
C      CALL SUBP(1)
C      CALL RDOT(5.,0.,)
C      CALL VECT(-7.,0.,)
C      CALL ESUB
C      Y00=Y0
C      DO 20 IY=1,10
C      Y00=Y00-100.
C      IF (Y00 .LT. 0) GO TO 20
C      CALL APNT(0.,Y00)
C      II=IY+10
C      CALL SUBP(II,1)
20    CONTINUE
C      Y00=Y0
C      DO 21 IY0=1,10
C      Y00=Y00+100.
C      IF (Y00 .GT. 1023) GO TO 21
C      CALL APNT(0.,Y00)

```

```

II=IY0+30
CALL SUBP(II,1)
21 CONTINUE
CALL APNT(0.,Y0)
CALL SUBP(2)
CALL RDOT(0.,-3.,)
CALL VECT(0.,6.,)
CALL ESUB
X00=0
DO 22 IX=1,10
X00=X00+100.
CALL APNT(X00,Y0)
II=IX+50
CALL SUBP(II,2)
22 CONTINUE
CALL APNT(0.,0.,0,-5)
CALL YGRA(1.,XU,1000)
CALL APNT(0.,0.,0,-5)
CALL YGRA(1.,XG,1000)

C
C EINSCHUB FUER DEN FIT DES MAXIMUMS DER KURVE MIT EINEM
C POLYNOM 9. GRADES
C
DO 40 I = 1,10
40 B(I) = 0.
50 WRITE(5,110)
110 FORMAT('$MAXIMUM FITTEN ? :')
READ(5,112) MN
112 FORMAT(I5)
IF (MN-1) 12, 52, 54
52 WRITE(5,115)
115 FORMAT('$FIT AB ZAHLENPAAR :')
READ(5,116) NA
116 FORMAT(I5)
54 WRITE(5,118)
118 FORMAT(' A(1) BIS A(10)')
READ(5,119) A
119 FORMAT(E15,5)
DO 56 I = 1,10
56 IF (A(I) .EQ. 0.) A(I) = B(I)
DO 57 I = 1,10
57 B(I) = A(I)
CALL ERAS(3)
CALL CMFRS
CALL SUBP(3)
DO 60 I = 1, 1050-NA
XN = FLOAT(I) - 50.
Y = FUNCT(XN,A)*FA + Y0
IF (ABS(Y) .GT. 1023.) GO TO 60
X = FLOAT(NA) + XN
CALL APNT(X,Y)
60 CONTINUE
CALL ESUB
GO TO 50

C
C ENDE DES EINSCHUBS
C
12 CONTINUE
STOP
END

```


Programm INTPOL zur Auswertung der nichtstationaeren Messungen

```
$JOB
$FOR/LIS INTPOL/EXE
C      PROGRAMM ZUR INTEGRATION EINES DATENFILES MIT 2 MESSKURVEN
      DIMENSION X(10),YU(2300),YG(2300),XN(2300),A(5),B(5)
      REAL M
      WRITE(5,100)
100    FORMAT(' INTEGRATION EINES DATENFILES MIT 2 MESSKURVEN',//,
      1' ANGABE VON DEVICE, FILE UND EXTENSION'//)
      CALL ASSIGN(10,'RKO:DATENF.DAT',-1,'RDO')
      WRITE(5,101)
101    FORMAT(' ANZAHL DER AUSZUWERTENDEN ZAHLENPAARE: ')
      READ(5,102)NA, NB
102    FORMAT(I5)
      IF (NB .EQ. 0) NB = NA
      WRITE(5,103)
103    FORMAT(' +ANZAHL DER ZAHLENPAARE, VON BEGINN DES FILES AN ',
      1'GERECHNET, '//
      2' DIE FUER NULLPOLYNOMFIT VERWENDET WERDEN SOLLN: 400')
      WRITE(5,95)
95     FORMAT(' ANZAHL DER ZAHLENPAARE AM ENDE DER AUSZUWERTENDEN PAARE
      1, '// DIE FUER NULLPOLYNOMFIT VERWENDET WERDEN SOLLN: 1900'//
      1'$UNBENUTZTER VORSPANN: ')
      READ(5,104)NV
104    FORMAT(I5)
      WRITE(5,105)
105    FORMAT(' +DAUER DES MESSZYKLUS IN SEKUNDEN: 1.5')
      NO=400
      N1=1900
      SEC=1.5
      NO=IFIX(NO/5)
      NV=IFIX(NV/5)
      DO 18 I=1,NV
18     READ(10)X
      DO 20 I=1,NO
      READ(10)X
      DO 20 IS=1,5
      IU=2*IS-1
      IG=2*IS
      YU((I-1)*5+IS)=X(IU)
      YG((I-1)*5+IS)=X(IG)
20     CONTINUE
      NE=IFIX(N1/5)
      NG1=IFIX(NA/5)
      NG2=IFIX(NB/5)
      NZ1=NG1-NO-NE
      NZ2=NG2-NO-NE
      DO 25 I=1,NZ1
25     READ(10)X
      DO 30 I=1,NE
      READ(10)X
      DO 30 IS=1,5
      IU=2*IS-1
      IG=2*IS
      YU((I-1)*5+IS+NO)=X(IU)
      YG((I-1)*5+IS+NO)=X(IG)
30     CONTINUE
      DO 35 I=1,NO
35     XN(I)=FLOAT(I)/100.
      DO 40 I=1,N1
```

```

40      XN(N0+I)=FLOAT(NA-N1+I)/100.
        CALL POLFIT(XN,YU,1.,N0+N1,5,0,A,CHISQR)
        WRITE(5,108)A,CHISQR
109     FORMAT(' Koeffizienten des Nullpolynoms von DVM1:  ' /1X,5E12.5/
1' CHI SQUARE:  ',E12.5)
        REWIND 10
        DO 60 I = 1,NV+NG2-NE
60      READ(10)X
        DO 65 I = 1,NE
        READ(10)X
        DO 65 IS=1,5
        IU=2*IS-1
        IG=2*IS
        YU((I-1)*5+IS+N0)=X(IU)
        YG((I-1)*5+IS+N0)=X(IG)
65      CONTINUE
        DO 70 I=1,N1
70      XN(N0+I)=FLOAT(NB-N1+I)/100.
        CALL POLFIT(XN,YG,1.,N0+N1,5,0,B,CHISQR)
        WRITE(5,109)B,CHISQR
109     FORMAT(' Koeffizienten des Nullpolynoms von DVM2:  ' /1X,5E12.5/
1' CHI SQUARE:  ',E12.5)
        REWIND 10
        DO 42 I=1,NV
42      READ(10)X
        DO 43 I=1,N0
43      READ(10)X
        SUMU=0.
        SUMG=0.
        DO 50 I=1,NZ1
        READ(10)X
        DO 50 IS=1,5
        IU=2*IS-1
        IG=2*IS
        M=FLOAT((I-1)*5+IS+N0)/100.
        RNPI=A(1)+A(2)*M+A(3)*M*M+A(4)*M*M*M+A(5)*M*M*M*M
        SUMU=SUMU+X(IU)-RNPI
50      CONTINUE
        REWIND 10
        DO 52 I = 1,NV+N0
52      READ(10)X
        DO 55 I = 1,NZ2
        READ(10)X
        DO 55 IS = 1,5
        IG = 2*IS
        M = FLOAT((I-1)*5+IS+N0)/100.
        RNPII=B(1)+B(2)*M+B(3)*M*M+B(4)*M*M*M+B(5)*M*M*M*M
        SUMG=SUMG+X(IG)-RNPII
55      CONTINUE
        RINT1=SUMU*SEC
        RINT2=SUMG*SEC
        Q12=RINT1/RINT2
        WRITE(5,110)RINT1,RINT2,Q12
110     FORMAT('/' INTEGRAL UEBER DEN SPANNUNGSVERLAUF VON DVM1 :  ',
1E12.5,' VSEC'//,
2' INTEGRAL UEBER DEN SPANNUNGSVERLAUF VON DVM2 :  ',
3E12.5,' VSEC'//,
4' VERHAELTNIS DER INTEGRALE 1/2 :  ',E12.5)
        STOP
        END

```

```

SUBROUTINE POLFIT (X,Y,SIGMAY,NPTS,NTERMS,MODE,A,CHISQR)
DOUBLE PRECISION SUMX,SUMY,XTERM,YTERM,ARRAY,CHISQ
DIMENSION X(NPTS),Y(NPTS),SIGMAY(1),A(NTERMS)
DIMENSION SUMX(19),SUMY(10),ARRAY(10,10)

C
C   ACCUMULATE WEIGHTED SUMS
C
11  NMAX=2*NTERMS-1
    DO 13 N=1,NMAX
13  SUMX(N)=0.
    DO15 J=1,NTERMS
15  SUMY(J)=0.
    CHISQ=0.
    DO 50 I=1,NPTS
        XI=X(I)
        YI=Y(I)
31  IF (MODE) 32,37,39
32  IF (YI) 35,37,33
33  WEIGHT=1./YI
        GO TO 41
35  WEIGHT=1./(-YI)
        GO TO 41
37  WEIGHT=1.
        GO TO 41
39  WEIGHT=1./SIGMAY(I)**2
41  XTERM=WEIGHT
        DO 44 N=1,NMAX
            SUMX(N)=SUMX(N)+XTERM
44  XTERM=XTERM*XI
45  YTERM=WEIGHT*YI
        DO 48 N=1,NTERMS
            SUMY(N)=SUMY(N)+YTERM
48  YTERM=YTERM*XI
49  CHISQ=CHISQ+WEIGHT*YI**2
50  CONTINUE
C
C   CONSTRUCT MATRICES AND CALCULATE COEFFICIENTS
C
51  DO 54 J=1,NTERMS
    DO 54 K=1,NTERMS
        N=J+K-1
54  ARRAY(J,K)=SUMX(N)
        DELTA=DETERM(ARRAY,NTERMS)
        IF (DELTA) 61,57,61
57  CHISQR=0.
    DO 59 J=1,NTERMS
59  A(J)=0.
        GO TO 80
61  DO 70 L=1,NTERMS
62  DO 66 J=1,NTERMS
    DO 65 K=1,NTERMS
        N=J+K-1
65  ARRAY(J,K)=SUMX(N)
66  ARRAY(J,L)=SUMY(J)
70  A(L)=DETERM (ARRAY,NTERMS)/DELTA

```

```

C
C      CALCULATE CHI SQUARE
C
71      DO 75 J=1, NTERMS
          CHISQ=CHISQ-2.*A(J)*SUMY(J)
          DO 75 K=1, NTERMS
              N=J+K-1
75          CHISQ=CHISQ+A(J)*A(K)*SUMX(N)
76          FREE=NFTS-NTERMS
77          CHISQR=CHISQ/FREE
80          RETURN
          END

          FUNCTION DETERM (ARRAY, NORDER)
              DOUBLE PRECISION ARRAY, SAVE
              DIMENSION ARRAY(10,10)
              DETERM=1.
              DO 50 K=1, NORDER
                  C
                  C      INTERCHANGE COLUMNS IF DIAGONAL ELEMENT IS ZERO
                  C
                  IF (ARRAY(K,K)) 41,21,41
41              DO 23 J=K, NORDER
                  IF (ARRAY(K,J)) 31,23,31
23              CONTINUE
                  DETERM=0.
                  GO TO 60
31              DO 34 I=K, NORDER
                  SAVE=ARRAY(I,J)
                  ARRAY(I,J)=ARRAY(I,K)
34              ARRAY(I,K)=SAVE
                  DETERM=-DETERM
                  C
                  C      SUBTRACT ROW K FROM LOWER ROWS TO GET DIAGONAL MATRIX
                  C
41              DETERM=DETERM*ARRAY(K,K)
                  IF (K-NORDER) 43,50,50
43              K1=K+1
                  DO 46 I=K1, NORDER
                      DO 46 J=K1, NORDER
46              ARRAY(I,J)=ARRAY(I,J)-ARRAY(I,K)*(ARRAY(K,J)/ARRAY(K,K))
50              CONTINUE
60              RETURN
                  END

$EOD
$EOJ
*
```

Programm MSTATQ zur Auswertung der stationaeren Messungen

```

C      SELBSTAENDIGE AUSWERTUNG VON N MESSUNGEN MIT
C      STATIONAEREM ZWILLINGSKALORIMETER
      DIMENSION X(10), ND(10,2)
      COMMON NO,NA
      WRITE(5,100)
100    FORMAT(' SELBSTAENDIGE AUSWERTUNG VON N MESSUNGEN MIT'//
1' STATIONAEREM ZWILLINGSKALORIMETER'//
2' ZAHLENFAARE DER NULLLINIE: 100'//
2' ANGABE VON DEVICE, FILE, EXTENSION, UNBEN. VORSP. UND ANFANG
3SZP.'// FUER 10 MESSUNGEN'//)
      CALL ASSIGN(10,'SCR.DAT',0,'SCR')
      CALL ASSIGN(11,'DAT.DAT',-1,'RDO')
      READ(5,500) ND(1,1),ND(1,2)
      CALL ASSIGN(12,'DAT.DAT',-1,'RDO')
      READ(5,500) ND(2,1),ND(2,2)
      CALL ASSIGN(13,'DAT.DAT',-1,'RDO')
      READ(5,500) ND(3,1),ND(3,2)
      CALL ASSIGN(14,'DAT.DAT',-1,'RDO')
      READ(5,500) ND(4,1),ND(4,2)
      CALL ASSIGN(15,'DAT.DAT',-1,'RDO')
      READ(5,500) ND(5,1),ND(5,2)
      CALL ASSIGN(16,'DAT.DAT',-1,'RDO')
      READ(5,500) ND(6,1),ND(6,2)
      CALL ASSIGN(17,'DAT.DAT',-1,'RDO')
      READ(5,500) ND(7,1),ND(7,2)
      CALL ASSIGN(18,'DAT.DAT',-1,'RDO')
      READ(5,500) ND(8,1),ND(8,2)
      CALL ASSIGN(19,'DAT.DAT',-1,'RDO')
      READ(5,500) ND(9,1),ND(9,2)
      CALL ASSIGN(20,'DAT.DAT',-1,'RDO')
      READ(5,500) ND(10,1),ND(10,2)
500    FORMAT(I5,1X,I5)
      DO 11 I = 1,600
      READ(11)X
11      WRITE(10)X
      NO = ND(1,1)
      NA = ND(1,2)
      REWIND 10
      CALL STATIQ
      DO 12 I = 1,600
      READ(12)X
12      WRITE(10)X
      NO = ND(2,1)
      NA = ND(2,2)
      REWIND 10
      CALL STATIQ
      DO 13 I = 1,600
      READ(13)X
13      WRITE(10)X
      NO = ND(3,1)
      NA = ND(3,2)
      REWIND 10
      CALL STATIQ
      DO 14 I = 1,600
      READ(14)X
14      WRITE(10)X
      NO = ND(4,1)
      NA = ND(4,2)
      REWIND 10
      CALL STATIQ

```

```

DO 15 I = 1,600
READ(15)X
15 WRITE(10)X
NO = ND(5,1)
NA = ND(5,2)
REWIND 10
CALL STATIQ
DO 16 I = 1,600
READ(16)X
16 WRITE(10)X
NO = ND(6,1)
NA = ND(6,2)
REWIND 10
CALL STATIQ
DO 17 I = 1,600
READ(17)X
17 WRITE(10)X
NO = ND(7,1)
NA = ND(7,2)
REWIND 10
CALL STATIQ
DO 18 I = 1,600
READ(18)X
18 WRITE(10)X
NO = ND(8,1)
NA = ND(8,2)
REWIND 10
CALL STATIQ
DO 19 I = 1,600
READ(19)X
19 WRITE(10)X
NO = ND(9,1)
NA = ND(9,2)
REWIND 10
CALL STATIQ
DO 20 I = 1,600
READ(20)X
20 WRITE(10)X
NO = ND(10,1)
NA = ND(10,2)
REWIND 10
CALL STATIQ
STOP
END

SUBROUTINE STATIQ
C AUSWERTUNG EINER MESSUNG MIT STATIONAEREM
C ZWILLINGSKALORIMETER (POLYNOM 4, GRADES)
DIMENSION X(10),YU(1200),YG(1200),XN(1200),A(5),B(5)
COMMON NO,NA
100 FORMAT(' POLYNOMFIT 4, GRADES')
115 FORMAT(' ANFANGSAHLENPAAR FUER POLFIT: ',I5)
123 FORMAT(' ZAHLENPAARE FUER POLFIT: 1200')
NE=NA+1200
C BESTIMMUNG DES NULLNIVEAUS
SU=0.
SG=0.
NO=IFIX(NO/5)
DO 9 I=1,NO
9 READ(10)X

```

```

10 DO 10 I=1,100
   READ(10)X
   DO 10 J=1,100
      IU=2*I-1
      IG=2*I
      XU=X(IU),YU
      YG=Y(IG),YU
15   SG=SG+100.
   WRITE(5,123)SU,SG
17   FORMAT(' NULLNIVEAU DVM1 =',E12.5,' V'/
1' NULLNIVEAU DVM2 =',E12.5,' V'//)
   WRITE(5,100)
   WRITE(5,11)YU
   WRITE(5,123)
   POLYNOMFI)
11 DO 12 I=1,1200
   YU(I)=0.
   YG(I)=0.
12   XN(I)=0.
   N1=FIX(XN/5)
   N2=FIX(YU/5)
   N=N1+NO-10
15   DO 15 I=1,N
   READ(10)X
   N=N2-N1
   DO 20 I=1,N
   READ(10)X
   DO 20 IS=1,5
   IU=2*IS-1
   IG=2*IS
   YU((I-1)*5+IS)=X(IU)
   YG((I-1)*5+IS)=X(IG)
20   CONTINUE
   N=NE-NA
   DO 24 I=1,N
   XN(I)=FLOAT(I)/100.
24   CONTINUE
   CALL POLFIT(XN,YU,1.,N,5,0,A,CHISQR)
   CALL POLFIT(XN,YG,1.,N,5,0,B,CHISQR)
C   BESTIMMUNG DES ABSTANDES
   YMU=0.
   YMG=0.
   DO 40 I=1,N
   XM=XN(I)
30   YM=B(1)+B(2)*XM+B(3)*XM*XM+B(4)*XM*XM*XM+B(5)*XM*XM*XM*XM
   IF(YM.LT.YMG) GO TO 33
   MXG=XM*100.
   YMG=YM
   YMU=A(1)+A(2)*XM+A(3)*XM*XM+A(4)*XM*XM*XM+A(5)*XM*XM*XM*XM
   MXU=XM*100.
33   CONTINUE
40   CONTINUE
   YMU=YMU-SU
   YMG=YMG-SG
   WRITE(5,140)YMU,MXU
140  FORMAT('/ MAXIMALER WERT DVM1 = ',E12.5,' V BEI WERT',I5,
1' DES FITS')
```


Häufig benutzte Symbole

A	Atommasse
C	Wärmekapazität der Probe
c	Lichtgeschwindigkeit
E_a	absorbierte Energie in der Kombination Probe und Gefäß
E_a^{Th}	zur Erwärmung der Kombination Probe + Gefäß beitragende Energie
E_G	im Gefäß absorbierte Energie
E_G^{Th}	zur Erwärmung des Gefäßes beitragende Energie
E_P	in der Probensubstanz absorbierte Energie
E_P^{Th}	zur Erwärmung der Probe dienende Energie
E_A^{Index}, E_B^{Index}	eingestrahlte Energie bei System A bzw. B
E_t	kinetische Energie der Elektronen
E_d	Energie zur Erzeugung einer Fehlstelle
f_R	Korrekturfaktor zur Berücksichtigung der unterschiedlichen Rückstreuung bei Proben- und Referenzabsorber
ΔH	Reaktionsenthalpie
ΔH_f°	Bildungsenthalpie aus den Elementen bei 25°C
h	Probensubstanzhöhe
k_{KD}	kalorischer Defekt der Probensubstanz
k_{KD}'	kalorischer Defekt der Kombination Probe + Gefäß

k_{RS}	rückgestreuter Anteil der eingestrahlten Energie; P als Index bezieht sich auf die Probensubstanz, R auf Blei als Referenzabsorber
M_{Index}	Meßergebnis der Messungen I - V
M	Ruhemasse eines Gitteratoms
m_e	Elektronenruhemasse
N_A	Avogadro-Konstante
Q	als Folge des Absorptionsvorganges aufgenommene Wärme
R, R', R''	Wärmewiderstände
r_o	Probenradius
s_μ	mittlerer Fehler des Mittelwertes (einfacher statistischer Fehler, entsprechend einem Vertrauensbereich von 68 %)
T_P, T_M	Proben- bzw. Manteltemperatur
ΔT	Differenz von Proben- und Manteltemperatur
w, w'	Bruchteile des Raumwinkels 4π
θ, φ	Winkel
τ	Zeitkonstante
Φ	Wärmefluß
ψ	Thermospannung
Ω	Raumwinkel

Literaturverzeichnis

- 1 Allen, A.O.: The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions, D. van Norstrand Co., Princeton, 1961
- 2 Attix, F.H., Roesch, W.C.: Radiation Dosimetry, Bd. 1 u. 2, Acedemic Press, N.Y., 1968
- 3 Ausloos, P.: Fundamental Processes in Radiation Chemistry, Interscience Publishers, N.Y., London, Sydney, Toronto, 1968
- 4 Bevington, B.R.: Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, Mc Graw-Hill Book Comp., N.Y., London, 1967
- 5 Bronstein, I.N., Semendjajew, K.A.: Taschenbuch der Mathematik, Harri Deutsch, Frankfurt 1962
- 6 Carslaw, H.S., Jaeger, J.C.: Conduction of Heat in Solids, Clarendon Press, Oxford, 1959
- 7 Curie, P., Laborde, A.: Compt. Rend. 136 (1903) 673 - 675
- 8 D'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, dritte Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y., 1967
- 9 Das, R.C.: Radiation Research Reviews 3 (1971) 121
- 10 DIN-Norm Entwurf Nr. 6800, Blatt 3: Dosismesßverfahren in der radiologischen Technik, Beuth-Verlag, Berlin 1975

- 11 DIN-Norm Entwurf Nr. 6814, Teil 3: Begriffe und Benennungen in der radiologischen Technik, Beuth Verlag, Berlin, 1979
- 12 Draganić, I.G.: J. chem. phys. 56 (1959) 9, 16, 18
- 13 Draganić, I.G., Nenadović, M.T., Draganić, Z.D.: J. Phys. Chem. 73 (1969) 1418
- 14 Draganić, I.G.: The Radiation Chemistry of Water, Academic Press, N.Y., London, 1971
- 15 Draganić, Z.D., Draganić, I.G., Kosanić, M.M.: J. Phys. Chem. 68 (1964) 1271
- 16 Engelke, B.A., Hohlfeld, K.: PTB-Mitteilungen 1/70, Braunschweig, 1970
- 17 Fricke, H., Hart, E.J., Smith, H.P.: J. Chem. Phys. 6 (1938) 229
- 18 Getoff, N., Schörer, F., Markovic, B.M., Sehested, K., Nielsen, S.O.: J. Phys. Chem. 75, No. 6, (1971) 749
- 19 Goßrau, M., Säbel, M.: GSF-Bericht S 150, München, 1971
- 20 Hart, E.J., Gordon, S., Thomas, J.K.: J. Phys. Chem. 68, No. 6 (1964) 1271
- 21 Henglein, A.: Einführung in die Strahlenchemie, Verlag Chemie, 1969
- 22 ICRP-Report Nr. 17 (1970)

- 23 Jayson, G.G., Parsons, B.J.: Int. J. Radiat. Phys.
Chem. 7 (1975) 363
- 24 Kelly, B.T.: Irradiation Damage to Solids, Pergamon
Press, Oxford, 1966
- 25 Kraft, A., Blauth, Ch.: Röntgenpraxis 26 (1973) 115-123
- 26 Law, J.: Phys. Med. Biol., 14, No. 4 (1969) 607
- 27 Leibfried, G.: Bestrahlungseffekte in Festkörpern,
Teubner, Stuttgart, 1965
- 28 Marković, V., Draganić, I.G.: Radiation Research 35
(1968) 587
- 29 Mičić, O., Draganić, I.: Int. J. radiat. Phys. Chem.
1 (1969) 287
- 30 Minder, W.: Strahlenchemie des Wassers, wäßriger Lö-
sungen und einfacher organischer Ver-
bindungen
aus: Strahlenbiologie, Teil I, Springer-
Verlag, Berlin, Heidelberg, N.Y., 1966
- 31 Moelwyn-Hughes, E.A.: Physikalische Chemie, Thieme,
Stuttgart, 1970
- 32 Pauly, H.: Diplomarbeit, Frankfurt, 1956
- 33 Pauly, H.: Strahlentherapie 110 (1959) 462
- 34 Rump, W.: Z. Physik 43 (1927) 258
- 35 Rutherford, E., Barnes, H.T.: Phil. Mag. (6) 7 (1904) 202

- 36 Säbel, M., Schmidt, Th.: Z. Naturforschung 24 b
(1969) 1338
- 37 Säbel, M.: Dissertation, Erlangen, 1972
- 38 Säbel, M., Schmidt, Th., Pauly, H.: Health Phys. 23
(1972) 744
- 39 Säbel, M., Schmidt, Th., Pauly, H.: Health Phys. 25
(1973) 519
- 40 Säbel, M., Schmidt, Th., Pauly, H.: Rad. and Environm.
Biophys. 11 (1974) 247
- 41 Säbel, M., Schmidt, Th., Pauly, H.: Rad. and Environm.
Biophys. 11 (1974) 259
- 42 Schmidt, Th.: Dissertation, Erlangen, 1971
- 43 Schmidt, Th.: Private Mitteilung
- 44 Scholes, G., Willson, R.L.: Trans. Farad. Soc. 63
(1967) 2983
- 45 Storm, E., Israel, H.I.: Photon Cross Sections from
0.001 to 100 MeV for Elements 1 through
100, Los Alamos, 1967
- 46 v. Sonntag: Private Mitteilung
- 47 Weast, R.C.: Handbook of Chemistry and Physics,
The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1965

Ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Dr. H. Pauly für die Anregung zu diesen Untersuchungen. Mit wohlwollendem Interesse leitete er mich zu selbständigem wissenschaftlichen Arbeiten an. Die großzügige finanzielle Unterstützung beim Aufbau der Apparatur schuf vorbildliche Arbeitsbedingungen.

Herrn Prof. Dr. E. Finckh und Herrn Prof. Dr. W. Kreische danke ich für das Interesse, das sie meiner Arbeit entgegengebracht haben und für ihre wohlwollende Unterstützung.

Für seine stete Bereitschaft zu einem klärenden Gespräch danke ich Herrn Dr. Th. Schmidt; er hat dadurch sehr zu einem erfolgreichen Abschluß der Arbeit beigetragen. Herrn Dr. H. Pfister danke ich für das gründliche Lesen des Entwurfs und für viele anregende Diskussionen.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Priv.-Doz. Dr. J. Bernhardt noch einmal dankend erwähnen; er hat die Erythrozytenpräparate zur Verfügung gestellt.

Besonderer Dank gebührt Herrn F. Lehmeier und Herrn R. Schrenker; die Mühe und Sorgfalt, die sie auf ihre feinmechanischen bzw. elektronischen Aufgaben verwandten, war eine wesentliche Voraussetzung für das Gelingen dieser experimentellen Arbeit.

Ohne eine optisch ansprechende Darstellung kann der Inhalt nicht zur Geltung kommen. Frau G. Heer danke ich für die besonders gewissenhafte und saubere Erstellung des Manuskripts; Frau G. Wangerin für die Mühe, die sie sich bei den fotografischen Arbeiten gab.

Allen, mit denen ich eine zeitlang gemeinsam an diesem Institut gelebt habe, danke ich dafür, daß sie eine freundschaftliche Atmosphäre entstehen ließen.

Meine Eltern haben zahlreiche Opfer gebracht, um mir meine Ausbildung zu ermöglichen; an sie denke ich hier ebenso in Dankbarkeit wie an meine Frau, die durch ihre Ermunterungen und Rücksichtnahmen und oft auch durch das Verzichten auf meine physische und/oder psychische Anwesenheit zum Gelingen der Arbeit sehr beigetragen hat.

Lebenslauf

Am 8.5.1948 wurde ich in Nürnberg geboren. Ich bin der Sohn des Kunstmalers Heinrich Friess (+ 1968) und der Konrektorin Herta Friess (geb. Merkel).

In Eschenau besuchte ich vier Jahre lang die Volksschule. 1958 trat ich in das Realgymnasium Nürnberg ein und legte dort 1967 die Reifeprüfung ab.

Vom 2.10.1967 bis 15.11.1968 leistete ich bei der Bundeswehr den Grundwehrdienst ab. Wegen des Todes meines Vaters wurde ich vorzeitig entlassen.

Am 15.11.1968 begann ich an der Universität Erlangen-Nürnberg das Studium der Physik. Im Februar 1971 fand die Diplom-Vorprüfung statt. Aus dem Bereich der Halbleiterphysik fertigte ich die Diplomarbeit am Institut für Angewandte Physik an. Als Nebenfach wählte ich Physiologie. Im Mai 1975 legte ich die Diplom-Hauptprüfung ab.

Seit Juli 1975 arbeite ich am Institut für Radiologie an kalorimetrischen Untersuchungen strahlenchemischer Reaktionen in Flüssigkeiten. Parallel dazu nehme ich seit 1976 die Aufgaben eines Medizinphysikers in der Strahlentherapie wahr.

Am 9.6.1976 heiratete ich meine Frau Anne-Monika, geborene Mayer.

Seit September 1978 bin ich als Vertreter des Strahlenschutzbeauftragten dem Landesamt für Umweltschutz gemeldet.

Am 23.12.1979 wurde unser erstes Kind, Johannes, geboren.

